"十三五"国家重点图书

经典化学高等教育译丛

过渡金属有机化学

（原著第六版）

THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS

(6th Edition)

[美] Robert H. Crabtree 著　　马海燕 译



華東理工大學出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
经典化学高等教育译丛

过渡金属有机化学

（原著第六版）

The Organometallic Chemistry of the Transition Metals

（6th Edition）

［美］Robert H. Crabtree 著
马海燕 译


華東理工大學出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS
·上海·

图书在版编目(CIP)数据

过渡金属有机化学：原著第六版/(美)罗伯特·H.克拉布特里(Robert H. Crabtree)著；马海燕译.—上海：华东理工大学出版社，2017.9
(经典化学高等教育译丛)
书名原文：The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (6th Edition)
ISBN 978-7-5628-5111-0

Ⅰ.①过… Ⅱ.①罗… ②马… Ⅲ.①过渡金属化合物-金属有机化学 Ⅳ.①O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 159951 号

原著 ISBN：978-1-118-13807-6

著作权合同登记号：图字 09-2014-855 号。

策划编辑 / 周永斌
责任编辑 / 陈新征
装帧设计 / 方　雷　靳天宇
出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司
地址：上海市梅陇路 130 号，200237
电话：021-64250306
网址：www.ecustpress.cn
邮箱：zongbianban@ecustpress.cn
印　　刷 / 江苏凤凰数码印务有限公司
开　　本 / 710 mm×1000 mm　1/16
印　　张 / 28.25
字　　数 / 552 千字
版　　次 / 2017 年 9 月第 1 版
印　　次 / 2017 年 9 月第 1 次
定　　价 / 138.00 元

译者前言

凡是学习过金属有机化学的学生或研究者都会将美国耶鲁大学 Robert. H. Crabtree 教授编写的《过渡金属有机化学》一书奉为经典，译者本人也不例外。该书自 1985 年出版以来，至今已陆续出版至第六版(2013 年)。译者本人保存了第四至第六版，通过对比可以发现该书涵盖的内容随着金属有机化学这一学科领域的发展有着较大的变迁，特别是在第六版中补充了许多新兴领域的内容，更加体现出当今金属有机化学的研究热点。可能限于篇幅，第六版在对一些经典内容的阐述方面略有删减，但并不影响对内容的理解。对于特别希望寻根究底的读者，建议可以参阅前几个版本。当然这仅仅是译者自己的理解。

译者在学生时代因缘际会系统性地上过三次不同深度的《金属有机化学》课程。进入高校任教以来，也一直教授《金属有机化学》这门课程。因此对 Robert. H. Crabtree 教授编写的《过渡金属有机化学》一书有着极深的感情，每每参阅，都会怀有些许膜拜的心情，感叹 Crabtree 教授对金属有机化学理论理解的深度。受邀进行该书第六版的翻译工作，难免诚惶诚恐，毕竟以往只是阅读英文原文，理解意思即可，而在真正的翻译中，不仅要很好地体现作者的原意，还要以通顺、符合中文语言习惯的方式进行表达，做到“信、达、雅”。考虑到本书的专业性，译者在翻译时，以准确表达意思为主，兼顾语句的变换。此外，Crabtree 教授有着比较鲜明的语言特色，断句较多，在翻译时也尽量体现。尽管如此，由于译者的理论水平和汉语功底有限，难免有翻译不当之处，敬请广大读者批评指正。

在本书的翻译过程中，参阅了华南理工大学江焕峰和祝诗发等教授对第五版的翻译(科学出版社)，对译者有很大的帮助，在此向几位老师表示诚挚的谢意。本组的研究生参与了本书大部分章节的初译和部分校对工作，非常感

谢他们辛勤的付出。他们的具体贡献如下：杨漾(第 3 章)、胡建文(第 4 章)、周洁(第 5 章)、褚文蕾(第 6 章、附录和索引)、周海燕(第 7 章)、刘思思(第 8 章)、阚超(第 9 章)、郭建双(第 11 章)、张雷(第 12 章)、罗梦天(第 14 章)、李波(第 16 章)。

马海燕

(haiyanma@ecust.edu.cn)

2017 年 6 月于华东理工大学

原著序言

本书介绍了金属有机化学的原理及主要应用，为初学者提供了进入该领域所必需的知识，使他们能发展自己的方法和思想。我希望再次谢谢我的许多同事以及读者，他们热心地指出了第五版以及其他版本中的错误：Pat Holland、Jack Faller、Yao Fu、Lin Pu、Samuel Johnson、Odile Eisenstein、Ann Valentine、Gary Brudvig、Alan Goldman、Ulrich Hintermair 及 Nilay Hazari 等各位教授，以及众多学生，Liam Sharninghausen、Nathan Schley、Jason Rowley、William Howard、Joshua Hummel、Meng Zhou、Jonathan Graeupner、Oana Luca、Alexandra Schatz 和 Kari Young。能源部对我们在该领域的研究工作给予了经费支持，在此表示感谢。

Robert H. Crabtree
康涅狄格州，新港
2013 年 8 月

元素周期表

族 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.088	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906*	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La ★ 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209.98*	85 At 209.99*	86 Rn 222.02*
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03*	89 Ac ▲ 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (262)	108 Hs (269)	109 Mt (266)	110 (273)	111 (272)	112 (294)						

★ 镧系	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 146.92*	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
▲ 锕系	90 Th 232.04*	91 Pa 231.04*	92 U 238.03	93 Np 237.05*	94 Pu 239.05*	95 Am 241.06*	96 Cm 244.06*	97 Bk 1249.08*	98 Cf 252.08*	99 Es 252.08*	100 Fm 257.10*	101 Md 258.10*	102 No 259.10*	103 Lr 262.11*

注：原子质量来源于 1993 年 IUPAC 的数据，最多包含五位有效数字(T.B. Coplen *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* 1994，217，217)。星号表示通常所知放射性同位素的质量。括号中的数据是相应更长寿命同位素的质量。

缩写列表

[ ]	表示配合物分子或离子
□	空配位或不稳定配位的配体
℃[①]	摄氏度
1°, 2°, 3°……	一级,二级,三级……
A	缔合型取代反应(4.5 节)
acac	乙酰丙酮
AO	原子轨道
at.	压力单位,大气压
bipy	2,2′-联吡啶
Bu	丁基
ca.	大约,大概
cata	催化剂
CIDNP	化学诱导动态核极化(6.4 节)
CN	配位数
cod	1,5 -环辛二烯
coe	环辛烯
cot	环辛四烯
Cp, Cp*	C_5H_5, C_5Me_5
Cy	环己基
D	解离型取代反应(4.4 节)
D - C	涉及弱反馈 M(C═C)键的 Dewar-Chatt 模型(5.1 节)
d^n	电子构型(1.4 节)
d_σ, d_π	σ -接受和 π -给予金属轨道(1.4 节)
diars	$Me_2AsCH_2CH_2AsMe_2$
dmf	*N*,*N* -二甲基甲酰胺
dmg	丁二酮肟

① 译者注：原著中用°表示。

dmpe	$Me_2PCH_2CH_2PMe_2$
DMSO	二甲基亚砜
dpe 或 dppe	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
e	电子，如 18e 规则
E, E^+	泛指亲电试剂，如 H^+
e.e.	对映异构体过量(9.3 节)
en	$H_2NCH_2CH_2NH_2$
EPR	电子顺磁共振
eq	当量或赤道的
Et	乙基
eu	熵的单位
eV	电子伏特(1 eV=23 kcal/mol)
fac	面式(立体化学)
Fp	$(C_5H_5)(CO)_2Fe$
Hal	卤素
$HBpz_3$	三吡唑基硼
HOMO	最高占有分子轨道
hs	高自旋
I	核自旋
I	中间型取代机理
IR	红外
L	泛指配体，更常用来表示一个 2e 配体(关于配体成键的 L 模型见 2.1 节)
L_nM	泛指含有 n 个配体的金属片段
lin	线型
lp	孤对电子
ls	低自旋
LUMO	最低未占有分子轨道
m-	间位
m_r	约化质量
MCP	涉及强反馈 M(C=C) 成键的金属杂环丙烷模型(5.1 节)
Me	甲基
mer	经式(立体化学)
MO	分子轨道
N	金属的族数(=中性原子的价电子数)
nbd	降冰片二烯

NHC	*N*-杂环卡宾(4.3 节)
NMR	核磁共振(10.2～10.7 节)
NOE	核的 Overhauser 效应(10.7 节)
Np	新戊基
Nu, Nu^-	泛指亲核试剂,如 H^-
o-	邻位
OA	氧化加成
OAc	乙酸盐
oct	八面体
OS	氧化态(2.4 节)
oz.	盎司(28.35 g)
p-	对位
Ph	苯基
pin	频哪醇盐
py	吡啶
RE	还原消除反应
RF	射频,无线电频率
SET	单电子转移(8.6 节)
solv	溶剂
sq. pl.	平面正方形
sq. py.	四方锥(图 1.5)
T	T 型,指三个配体以字母 T 的形式排布的结构
T_1	自旋晶格弛豫时间
tacn	1,4,7-三氮杂环壬烷
tacn*	*N*,*N*′,*N*″-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷
tbe	$^tBuCH{=}CH_2$
TBP 或 trig. bipy	三角双锥(图 4.4)
tet	四面体的
thf	四氢呋喃
TMEDA	$Me_2NCH_2CH_2NMe_2$
TMS	三甲基硅基
Tp	三吡唑基硼盐(**5.26**)
triphos	$MeC(CH_2PPh_2)_3$
Ts	对甲苯磺酸根(*p*-tolylSO_2)
TTP	三加帽三棱柱体(图 2.1)
VB	价键
X	泛指 1e 的阴离子型配体(2.1 节)

Y	Y 型，指三个配体以字母 Y 的形式排布的结构
δ^+	部分正电荷
δ	化学位移(NMR)
Δ	晶体场分裂能(1.6 节)
Δ_{EN}	电负性差异
$\Delta G^{\neq}$ $\Delta H^{\neq}$ $\Delta S^{\neq}$	一个反应达到过渡态所需要的活化自由能、焓和熵
η	具有连续配位原子的配体的齿合度(如 C_2H_4，2.1 节)
κ	具有非连续配位原子的配体的齿合度(如 $H_2NCH_2CH_2NH_2$，2.1 节)
μ	表示“桥”的符号，用上标表述桥联金属的数目，如 $M_3(\mu^3-CO)$
ν	频率

目 录

第 1 章
前　言

1[1]

1.1　为什么学习金属有机化学?

金属有机化学家试图了解有机分子或基团与无机元素尤其是金属的化合物相互作用的机制。这些元素包括元素周期表中 s 和 p 区的主族元素以及 d 和 f 区的过渡元素。主族金属有机化合物(main-group organometallics),例如 n - BuLi 和 $PhB(OH)_2$,在有机合成中得到了广泛应用,这些试剂的主要性质介绍通常已广泛包含在各类有机化学课程中。这里,我们主要关注过渡金属,它们的化学涉及了 d 和 f 轨道的参与,由此实现了元素周期表中其他元素所不具备的反应途径。主族金属有机化合物主要用作化学计量的反应试剂,而许多它们的过渡金属类似物作为催化剂使用时最为有效。确实如此,催化应用的进一步拓展是人们对金属有机化合物兴趣越来越浓厚的主要原因。1975 年以前,大部分的有机合成在任何步骤都不依赖于过渡金属;相比之下,现在过渡金属经常出现,且几乎总是作为催化剂使用。由于可以避免产生废弃物,诸如使用化学计量的格氏试剂进行反应时产生的镁盐,催化也成为绿色化学[1]的核心准则。由此,这一研究领域占据了有机化学和无机化学之间的边界地带。

2

著名有机化学家、美国《有机化学》杂志副主编 Carsten Bolm[2] 发表了大力支持在有机合成中应用金属有机方法的观点:

1989 年,OMCOS - VI(第六届导向有机合成的金属有机化学国际会议)在佛罗伦萨举行……给我留下的印象是,现在或者将来所有重要的化学转化都能在经充分调整的金属催化剂的帮助下得以实施。今天,可以毫不夸张地说,那些早期的研究结果是实现近年来有机化学领域概念性革命的关键发现。金属催化剂随处可见,许多合成的进展都直接与催化化学的发展相关联……

金属有机催化剂应用于有机化合物和高分子的生产已有很长的工业化历史。早在十九世纪八十年代,金属有机化学就已被用于镍的精炼,当时 Ludwig Mond 发现粗镍能与 CO 反应生成挥发性的 $Ni(CO)_4$,之后再受热分解而得到纯镍。在始于二十世纪三十年代的一项催化应用中,$Co_2(CO)_8$ 实现了氢甲酰化反应,反应中 H_2 和 CO 加成到烯烃如 1 -或 2 -丁烯上,依据所采用的条件生成正戊醛或正戊醇。

---

① 边栏方框内页码为原版图书页码。

基于过渡金属有机催化剂已经开发出了一整套工业化过程。例如，现今纯手性分子的生产是非常活跃的领域，在生产中利用不对称催化剂可以将外消旋的反应试剂转化为单一光学纯对映异构产物。这一应用在制药工业领域最为重要，因为对于药物分子而言，仅其中一种对映异构体具有药理活性，而另一异构体甚至可能是有害的。其他例子包括烯烃聚合得到聚乙烯和聚丙烯，利用丁二烯的氢氰化反应生产尼龙，从甲醇和一氧化碳直接合成醋酸，以及利用氢硅化反应生产硅酮和相关的材料。

除了在工业和学术领域大量应用于有机化学外，金属有机化合物也逐渐在其他领域得到应用。例如，近期几种用于手机显示的有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)材料就是基于铱的金属有机化合物。这些材料也可用于固态发光电化电池(Light-Emitting Electrochemical Cells, LEC)[3]。自2008年起，三星公司就建立了一家工厂，采用环金属化的铱配合物作为红光发光材料生产OLED显示屏。环金属化的铑配合物是潜在的太阳能电池光敏化剂[4]。此外，金属有机化合物药物也很快就会出现。

3

传统上人们认为生物无机化学与经典配位化学是相关的，这是因为在金属酶中典型的是通过N或O供体与金属离子结合，而配位化学是研究金属离子与配体如咪唑或醋酸根等的N或O原子配位的化学。近期研究表明，尽管为数很少，但越来越多的具有金属有机配体的金属酶被发现，这些金属有机配体诸如氢化酶中的CO和CN^-配体、固氮酶中活性MoFe簇部位与六个Fe原子成键的非常特别的中心碳配体。具有医药用途的金属有机化合物也开始出现，例如基于二茂铁的抗疟药铁奎因以及大量的诊断成像试剂[5]。

学术界总是被要求解决能够带来实际利益的问题[6]。在这一背景下，气候变化推动的替代能源研究[7]、环境问题催生的绿色化学成为新兴的领域，它们也将得益于金属有机催化[8]。太阳能和风能是间歇性能源，于是人们建议将产生的电能转化为可贮存的燃料。通过水裂解生成H_2和O_2，从而将电能转化为以H—H键形式存在的化学能已广为接受，而金属有机化合物目前被用作裂解水的催化剂前体[9]。同时，将得到的氢燃料以便捷的方式贮存也吸引了广泛关注，其中的存储和释放步骤可能都需要催化剂。此外，近期贵金属价格的快速上涨促使人们迫切寻找[10]"地球丰产"的金属替代目前广泛用于各类重要反应的贵金属催化剂。

1.2 配位化学

即便在金属有机化合物中，典型配位化学的N或O配位辅助配体也经常与C配位配体同时存在。随着这类混合型配体组合的增多，配位化学和金属有机化学之间的区别变得模糊，因此有必要回顾一下构成金属有机化学基础

的配位化学原理。金属与配体成键的基本法则最初由配位化学的创始人 Alfred Werner(1866—1919)为配位化合物所建立。他不使用任何标准的光谱或晶体学技术即能判断出 CoL_6 的优势构型为八面体结构[11]。

4

我们对配位和金属有机化合物的现代理解,其核心都是 d 轨道。主族金属化合物或者具有太稳定的满填 d 轨道(如 Sn),或者具有非常不稳定的空 d 轨道(如 C),这两种形式下 d 轨道均不能有效参与成键。部分填充的 d 轨道赋予过渡金属独特的性质。一些不具有 d 电子的前过渡金属(如第Ⅳ族 Ti^{4+})以及一些具有充满 10 个电子的 d 轨道的后过渡金属(如第Ⅻ族 Zn^{2+}),其性质更类似于主族金属元素。

过渡金属离子能与配体 L 结合形成配位化合物或者说配合物 ML_n,比如大家所熟知的水合离子$[M(OH_2)_6]^{2+}$(M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)。正如被认为是有机化学的一个分支,金属有机化学也能被看作是配位化学的一个分支,只不过这些配合物(如 $Mo(CO)_6$)都至少含有一个 M—C 键。除了 M—C 键,金属有机化学还涉及了金属与比 N、O 以及卤素更具电正性的配体 L 之间的 M—L 键(如 M—SiR_3 和 M—H)。这些金属有机化合物的共价键性更明显,其金属中心与经典配位化合物中的金属离子相比处于更为还原的状态。通常与更为还原的、价态较低的金属离子成键的典型配体包括 CO、烯烃和芳烯烃,如形成 $Mo(CO)_6$、$Pt(C_2H_4)_3$ 和$(C_6H_6)Cr(CO)_3$。然而,更高价态的金属中心开始起到更为重要的作用,如 WMe_6 中的六价钨金属中心以及 O=Ir(mesityl)$_3$①中的五价铱中心(第 15 章)。

1.3 Werner 配合物

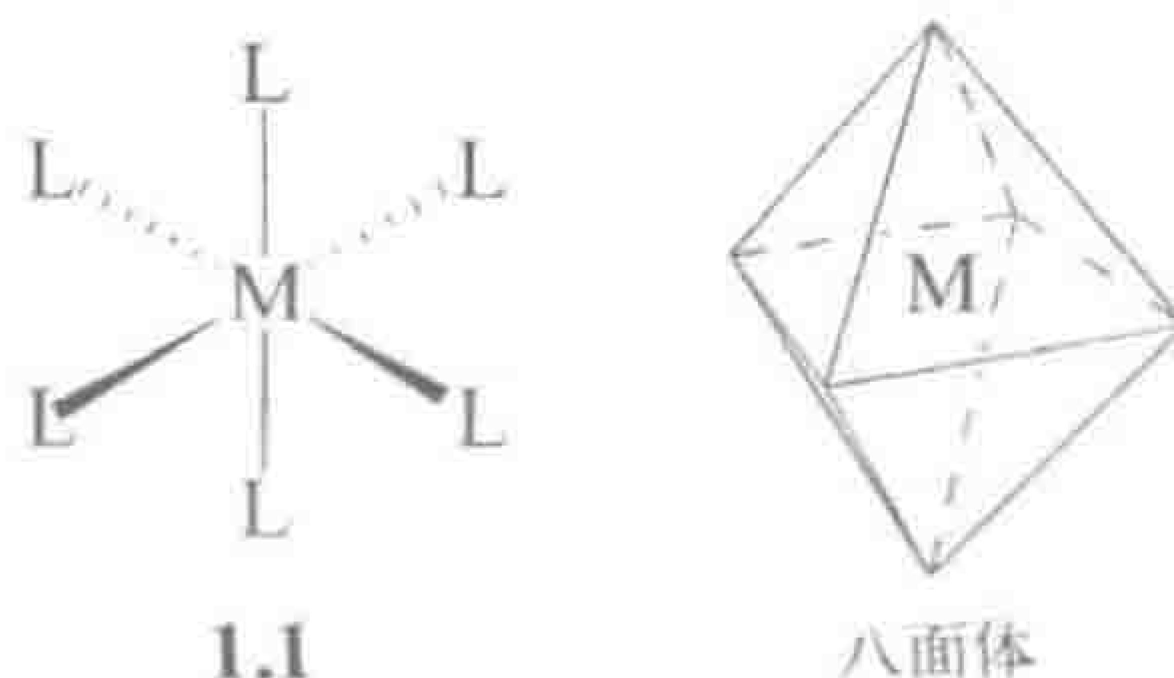
在经典的 Werner 配合物中,例如$[Co(NH_3)_6]^{3+}$,相对较高价态的金属离子与电负性给电子原子典型如 O、N 和卤素的孤对电子配位。M—L 键具有显著的极性共价键性质,如 $L_nM—NH_3$,这里 L_n 代表所存在的其他配体。自由 NH_3 向金属中心贡献一对孤对电子构成 M—NH_3 键而形成了配合物。

1.3.1 立体化学

最常见的配合物类型,八面体的 ML_6,采取了基于毕达哥拉斯正八面体的几何构型。通过占据八面体的六个顶点,配体能建立合适的 M—L 键长,并且能使 L…L 相互之间的非键距离最大化。对于配位化学家而言很不幸,毕达哥拉斯决定用面的数目而不是顶点的数目来命名他的多面体。**1.1** 中实楔形和虚楔形分别表示朝向我们以及远离我们的键。

5

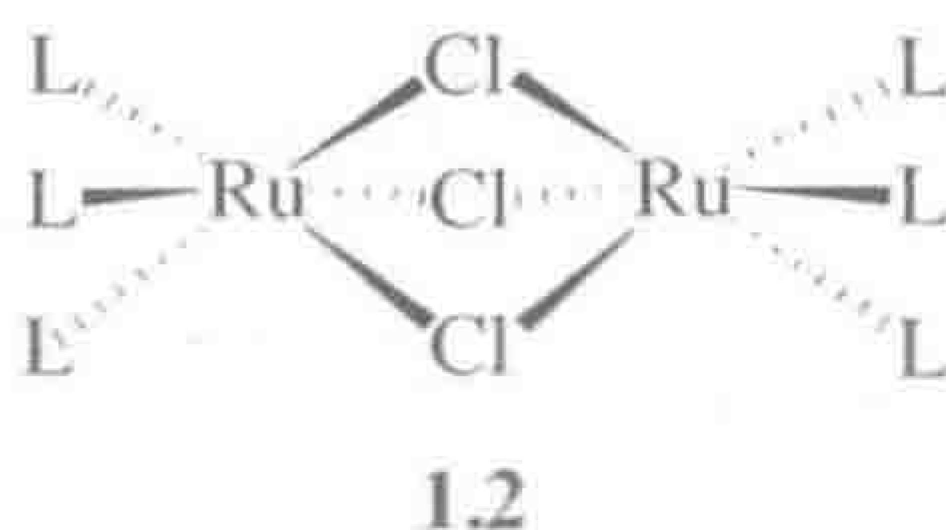
① 译者注:mesityl 为 2,4,6-三甲基苯基。



1.1

金属和配体组合在一起，也就是我们所称作的配合物，可能带有净离子电荷，在这种情况下它是配合物离子（如$[PtCl_4]^{2-}$）。与对应的抗衡离子一起则得到配合物盐（如 $K_2[PtCl_4]$）。在某些情况中，阳离子和阴离子部分可能都是配合物，如被形象地命名为 Magnus 绿盐的$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$，这里用方括号区别两种离子。

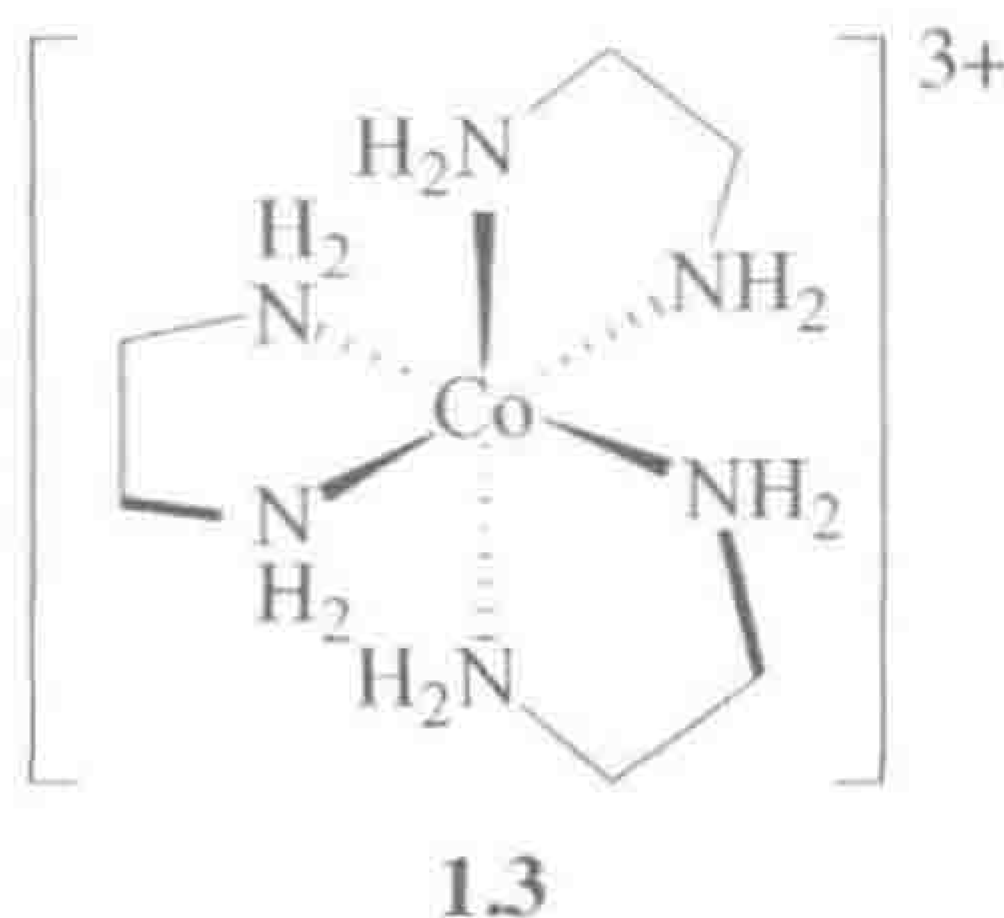
当配体的一个配位原子具有多于一对的孤对电子时，该配体能同时与两个或多个金属离子配位形成多核配合物，如 **1.2** 所示（$L=PR_3$）。桥基用希腊字母 μ 表示，如$[Ru_2(\mu-Cl)_3(PR_3)_6]^+$。双核配合物 **1.2** 由两个共享三个氯桥基所在平面的八面体组成。



1.2

1.3.2 螯合效应

配体具有多于一个配位原子时，如乙二胺（$NH_2CH_2CH_2NH_2$，或“en”），能提供它的两对孤对电子与金属离子配位形成螯合环（**1.3**）。形成五元环时最为有利，但六元螯合环也很常见。与同类型的单齿配体相比，配合物的螯合型配体很难被其他配体取代，原因如式 1.1 所示。



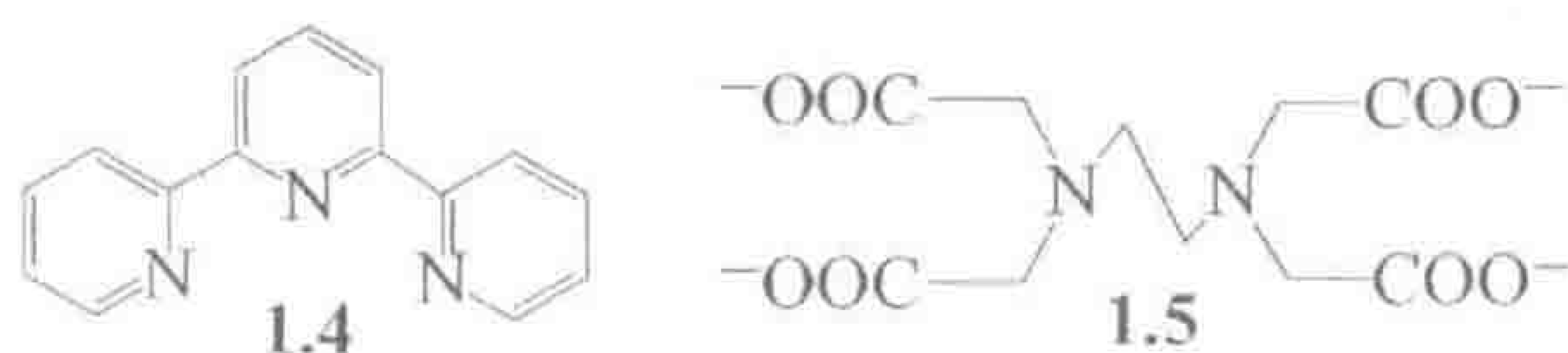
1.3



$$[M(NH_3)_6]^{n+} + 3en \longrightarrow [M(en)_3]^{n+} + 6NH_3 \qquad (1.1)$$

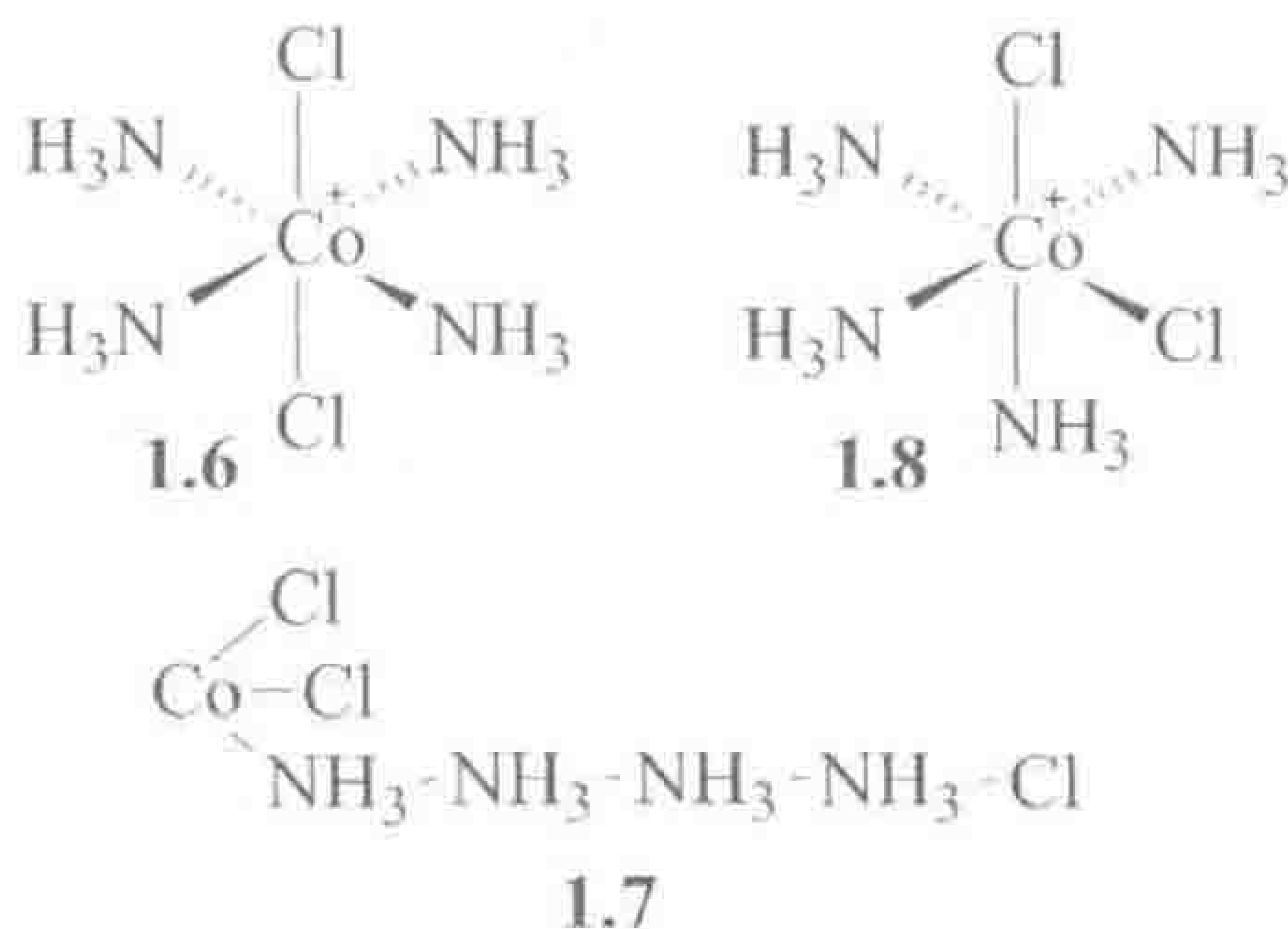
根据式 1.1，当反应物释放出六个 NH_3 分子时，反应的分子数从 4 增加到 7，使得反应的熵值增加，因此更有利于螯合形式。每个螯合环通常将使反应的平衡常数额外增大 10^5 左右。形成配合物的平衡常数通常称为“形成常数”，该值越大，配合物越稳定。

螯合型配体也可以是多齿的，如三齿配体 **1.4** 和六齿配体 **1.5**。作为三齿配体，**1.4** 被称为钳型(pincer)配体，是近年来广受关注的配体类型[12]。乙二胺四乙酸(EDTA，**1.5**)能占据一个八面体的六个配位点，因此能完全包裹许多不同的金属离子。作为一种常见的食品防腐剂，EDTA 能有效螯合自由金属离子，使其不再催化食物的有氧氧化反应。为使金属配合物具有反应性，通常需要在金属中心上存在空配位或不稳定的配位点。



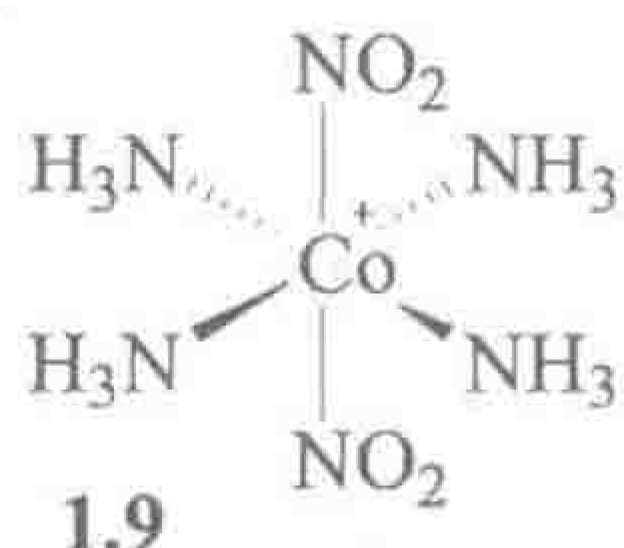
1.3.3 Werner 的配位理论

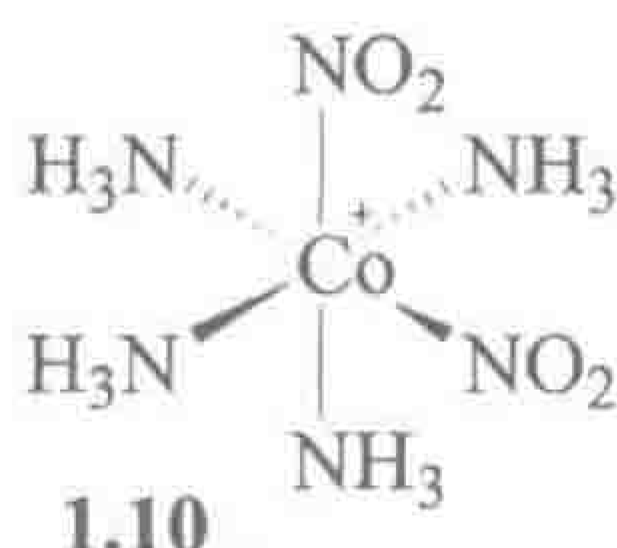
1893 年，年轻的科学家 Alfred Werner 提出人们所熟知的氨基钴盐(氨基配合物)具有如 **1.3** 和 **1.6** 所示的八面体结构。之后的二十年里，他构建了配位化合物的现代结构图。

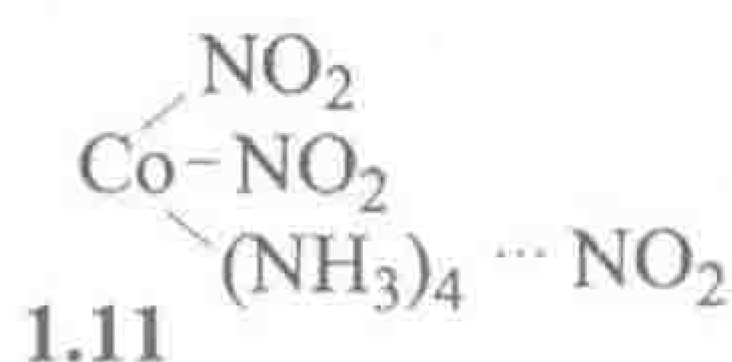


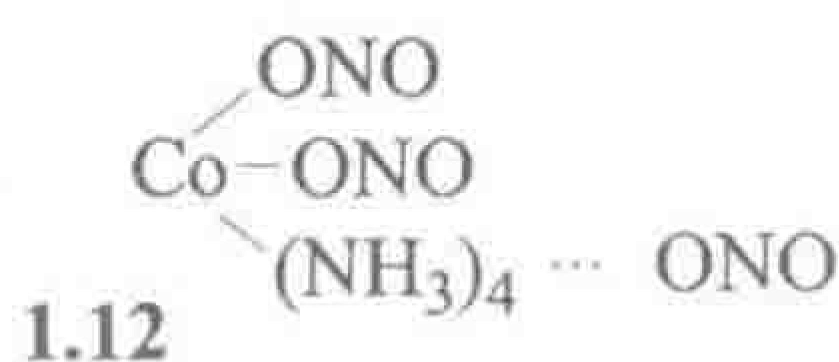
在研究过程中，他反对当时该领域其他人所持有的普遍观点，即认为配体以链的形式在一端结合金属(如 **1.7**)。自然地，他也被该标准模型的支持者所反对，而那些支持者仅通过调整他们的模型就能解释新出现的数据。作为反对 Werner“叛乱”的传统学派领头人，Jørgensen 不能接受一个三价的 Co^{3+} 金属中心，能与超过三个的配体成键，因此他坚持链式理论。最初，对于每个从 Werner 处得到的新“证据”，Jørgensen 都能指出存在的问题或者重新解释链式理论使其能与新的事实吻合。例如，配位理论认为$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$存在两种异构体(**1.6** 和 **1.8**)。当时，仅绿色的异

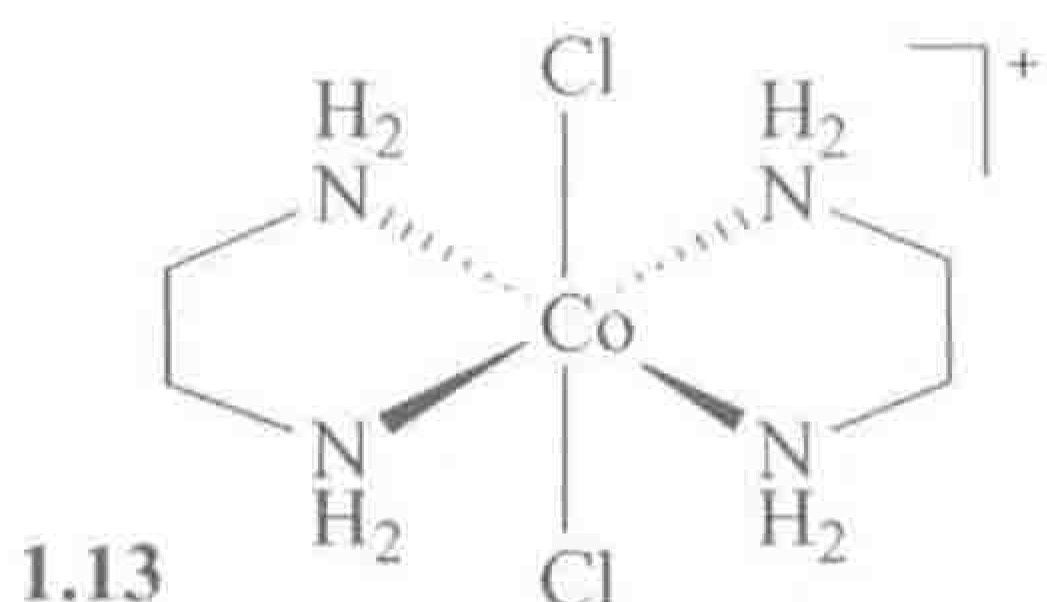
构体被合成出来，即现在称为反式的异构体（**1.6**），其结构中两个氯配体占据了八面体中成反位的两个顶点。根据 Werner 的观点，仍然未知的第二种异构体 **1.8**（顺式）中，两个氯配体应该占据相邻的两个顶点——因此他需要合成该异构体来证明他的理论。将氯配体换成硝基，Werner 确实得到了$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$的紫色反式和绿色顺式异构体（**1.9** 和 **1.10**）。然而，Jørgensen 相当理直气壮地——但是错误地——将其解释为在这两个异构体中硝基配体与金属的成键方式不同（linkage isomer，键合异构体），一个通过 N（Co—NO_2）、另一个通过 O（Co—ONO）与金属成键（**1.11** 和 **1.12**）。没有因此气馁，Werner 继续发现了$[Co(en)_2Cl_2]^+$的绿色和紫色异构体（**1.13** 和 **1.14**），在该类结构中不存在键合异构现象。然而 Jørgensen 则认为是由于如 **1.15** 和 **1.16** 所示链的不同排列方式所导致，对此发现置之不理。

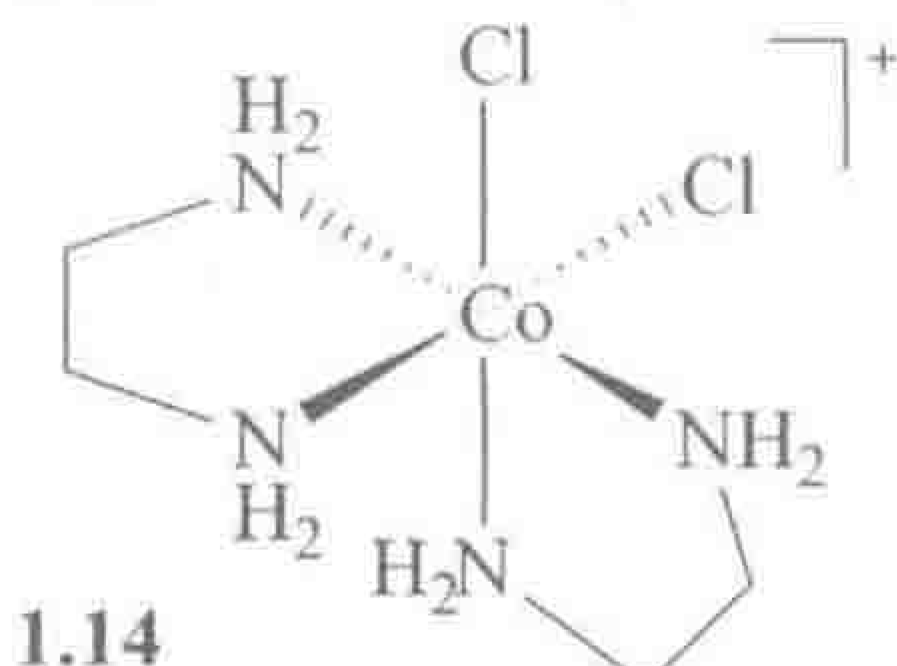


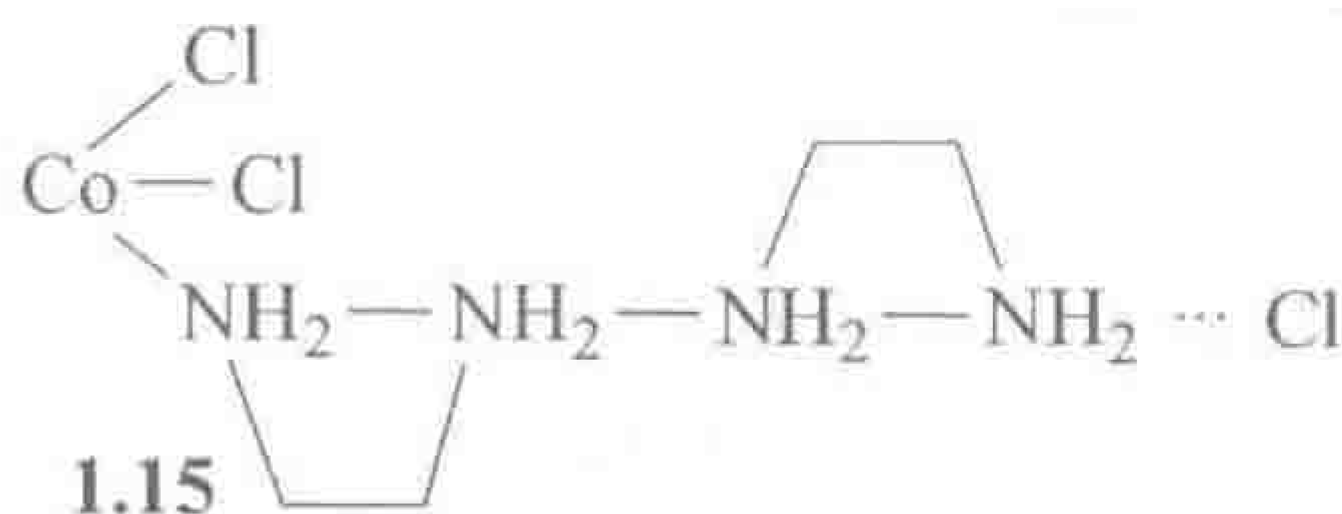


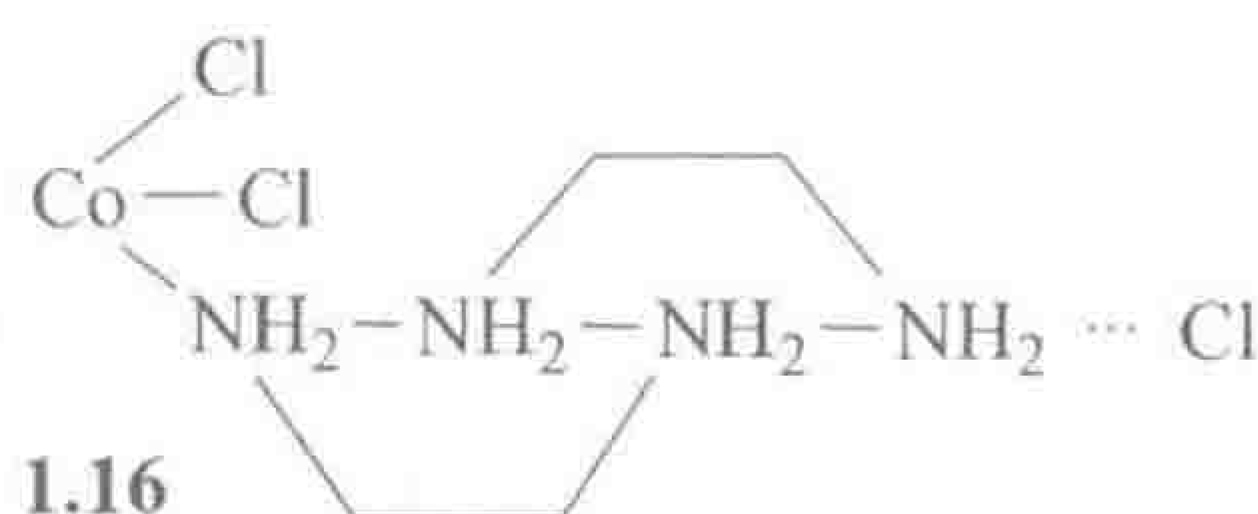






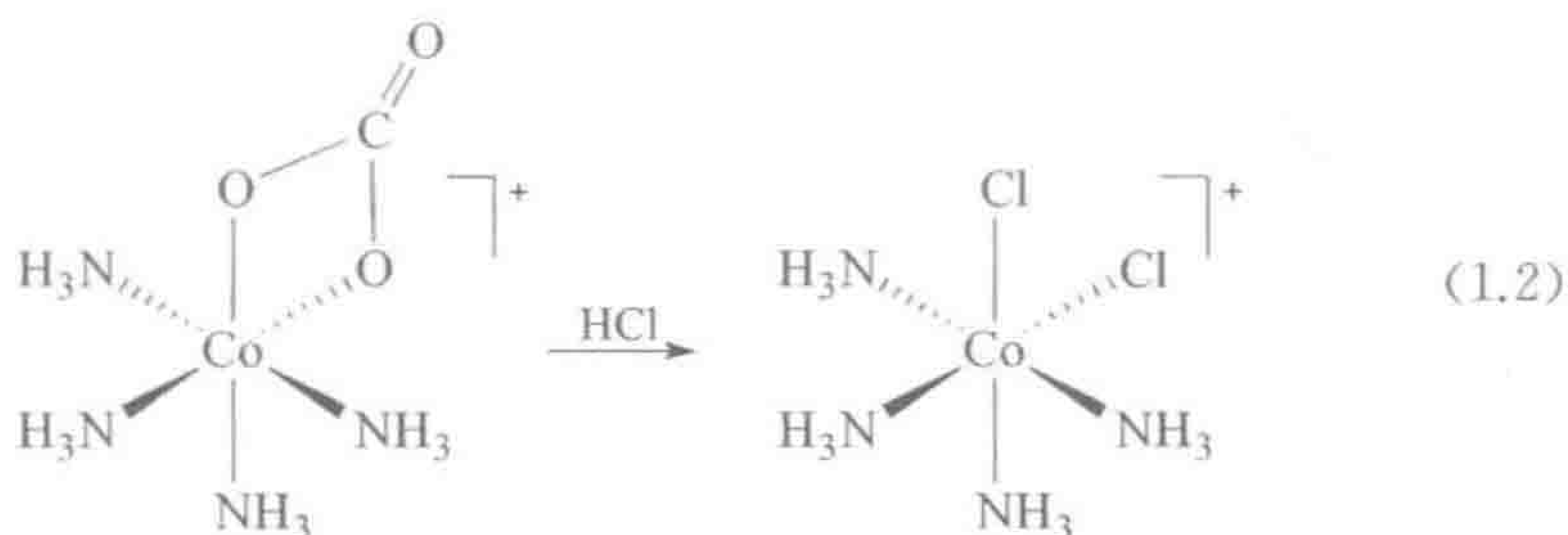




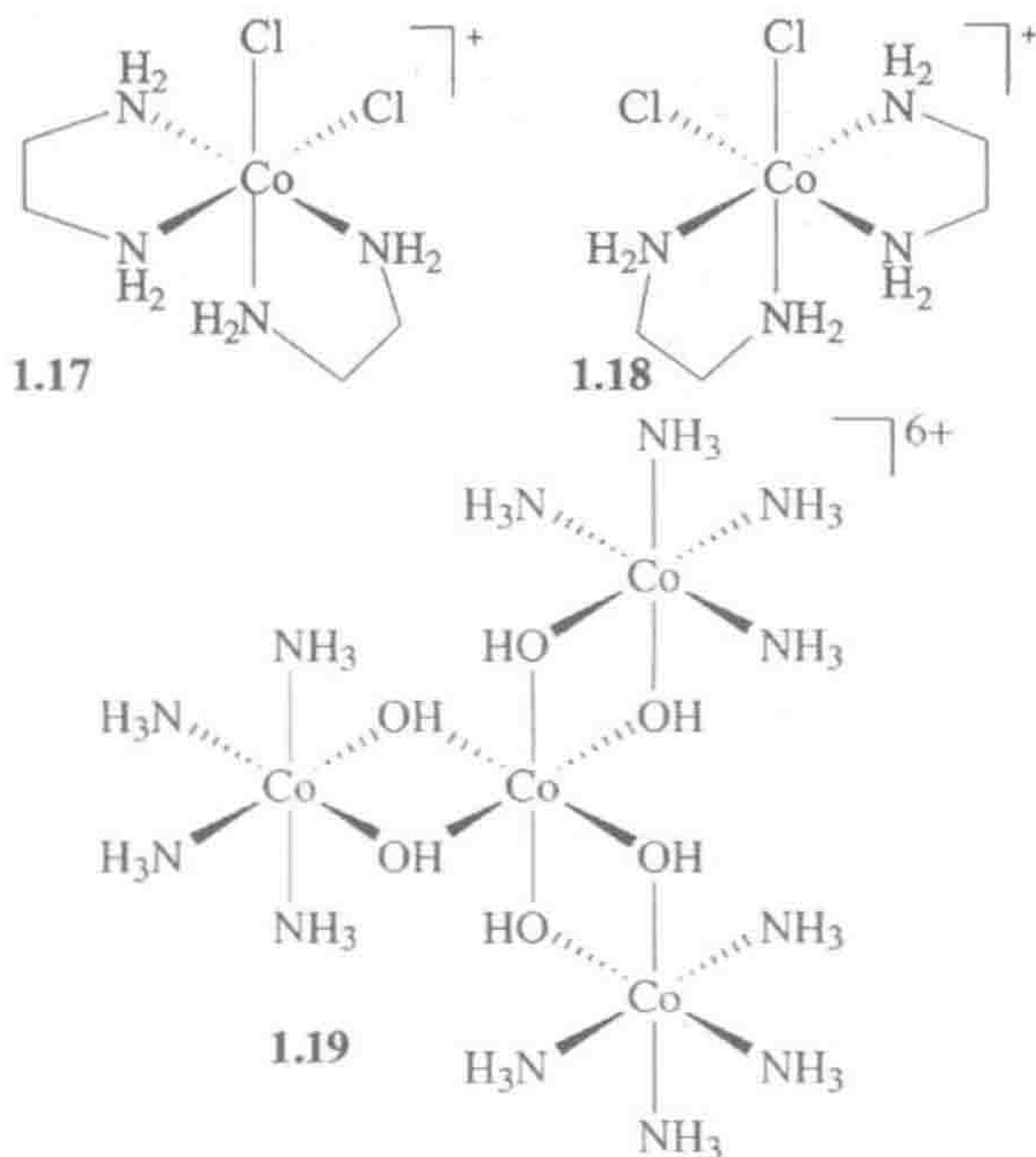


8

1907 年，Werner 利用一条巧妙的路线（式 1.2），从必要的顺式碳酸盐$[Co(NH_3)_4(O_2CO)]$出发，最终合成得到$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$的紫色异构体。在 0℃条件下，用盐酸处理固体 *cis* -$[Co(NH_3)_4(O_2CO)]$，释放出二氧化碳，即得到顺式二氯化物。Jørgensen 在收到 Werner 寄来的紫色异构体样品后终于承认了自己观点的错误。



后来，Werner 拆分出了卤化物$[Co(en)_2X_2]^+$的光学异构体(**1.17** 和 **1.18**)，其异构化现象来源于八面体排列方式而非链排列方式的不同。但即使这一观点也受到了挑战，当时的看法是只有有机化合物才具有光学活性，因此人们认为钴配合物的光学活性一定是有机配体以某种未知的方式产生的。对此，Werner 通过拆分得到仅含有无机元素的配合物 **1.19** 加以回应。该配合物具有极高的比旋光度(36 000°)，需要进行 1 000 次的重结晶才得以完全拆分。

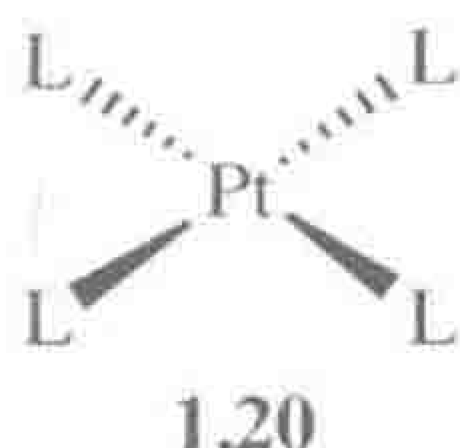


这一事件使我们得到了普适的重要结论：我们目前的一些观点可能是错误的——我们只是不知道是哪些。阅读文献时必须要有批判性，要关注结果、结论或者讨论中可能存在的缺陷。Nugent 综述了一系列曾经被普遍持有但后来已完全“失宠”的观点[13]。Werner 给我们上的另一课是，我们必须严肃对待研究对象，设计批判性的实验来区别两种可能的理论，不要仅仅是那些能证明我们观点的实验。

9

1.4 反位效应

前述是关于 Co^{3+} 或者"Co(Ⅲ)"的配合物，以下让我们来讨论 Pt(Ⅱ)的配合物，这里Ⅱ和Ⅲ是指金属的+2 或者+3 氧化态(2.4 节)。如结构 **1.20** 所示，Pt(Ⅱ)是四配位的，采取平面正方形①几何构型。该类配合物能与外来的配体 L'反应，通过取代反应置换出一个配体 L。如式 1.3 和 1.4 所示，产物存在两种可能的几何构型，而最终结果受反位效应控制。例如，在式 1.3 的第二步，NH_3不能取代处于 NH_3反位的 Cl，只能取代处于 Cl 反位的 Cl。这一现象意味着 Cl 的反位效应强于 NH_3。又比如在式 1.4 中，处于 Cl 反位的，而不是处于 NH_3反位的 NH_3被置换。

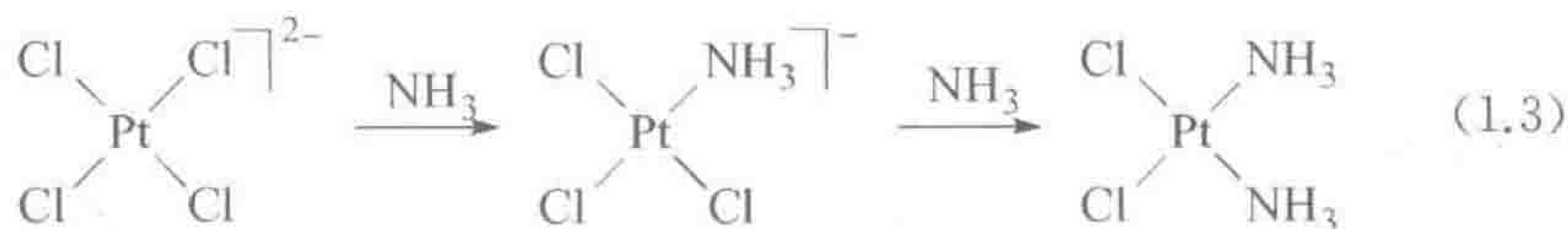


1.20

配体 L'使处于其反位的配体不稳定，具有更高的反位效应。我们将在 4.3～4.4 节详细讲述原因，这里我们仅仅需要了解反位效应对于 Pt(Ⅱ)非常重要，具有最高反位效应的配体有：(i) 能形成强 σ-键的配体，如 L'$=H^-$、Me^-；(ii) 强的 π-电子受体，如 L'=CO、C_2H_4；(iii) 含有可极化的 3*p* 或更高级 *p* 区元素作为配位原子的配体，如 S-键合的硫脲{$(NH_2)_2CS$ 或"tu"}。具有最高反位效应之一的配体 CF_3^-[14]属于第(i)和(ii)类。

高反位效应的配体 L'也使处于其反位的 M—L 键拉长、变弱，在 X-射线单晶衍射中表现为 M—L 键长增长，或者在核磁共振谱(NMR)中表现为 M 和 L 偶合作用减弱(见 10.4 节)，或在 IR(infrared)谱图(见 10.8 节)中表现为 ν(M—L)伸缩振动频率降低。当配体 L'通过以上几种方式之一改变一个配合物的基态热力学性质时，我们使用"反位影响"这一术语，以区别于反位效应即 L'使取代速率加速的这一动力学影响。

反位效应的一个重要应用是合成配合物的某些特定异构体。式 1.3 和式 1.4 说明了怎样利用反位效应次序 Cl>NH_3 (L'=Cl) 来选择性合成 $Pt(NH_3)_2Cl_2$的顺式和反式异构体。这一例子也具有实际应用意义，因为顺式异构体是非常重要的抗肿瘤药物(见 16.5 节)，而反式异构体具有毒性。



(1.3)

① 译者注：对于如结构 **1.20** 所示分子，由于四个 L 配体均相同，形成平面正方形几何构型；若四个配体存在差异，则不再保持该标准几何构型，而变形为平面四边形构型。本书中，为与配位场理论保持一致以及避免混乱，对此不予以区别，均称为平面正方形构型。

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{Cl^-} [Pt(NH_3)_3Cl]^{+} \xrightarrow{Cl^-} trans\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] \quad (1.4)$$

典型 Pt(Ⅱ)体系的反位效应顺序如下所示。对于不同种类和氧化态的中心金属,这一顺序会有所变化。

$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^- \approx CO \approx C_2H_4 \approx CH_3^- < I^- < PR_3 < H^- < CF_3^-$$

←低反位效应　　　　高反位效应→

1.5 软配体和硬配体

取决于形成离子键(硬)和共价键(软)的倾向性,配体可以是"硬"的或者"软"的。类似的,金属也有"硬"和"软"之分。比较有利、匹配好的组合是硬配体和硬金属、软配体和软金属;软-硬组合由于键的不匹配度较大而变得不利[15]。

表 1.1 列出了不同金属离子-卤素配体组合的形成常数[15],正值越大表示成键越强。F^- 由于体积小、难以极化,是最硬的卤素配体,主要形成离子键。它与同样很小、难以极化的硬阳离子 H^+ 的成键最佳。这一硬-硬组合导致了强的成键作用,因此 HF 是弱酸($pK_a=+3$)。

表 1.1　一些软硬酸碱的形成常数①

金属离子(酸)	配体(碱)			
	F^-(硬)	Cl^-	Br^-	I^-(软)
H^+(硬)	3	−7	−9	−9.5
Zn^{2+}	0.7	−0.2	−0.6	−1.3
Cu^{2+}	0.05(第五版为 1.2)	0.05	−0.03	—
Hg^{2+}(软)	1.03	6.74	8.94	12.87

① 形成常数数值是 $[M.aq]^{n+} + X^- \rightleftharpoons [MX.aq]^{(n-1)+}$ 平衡常数的负对数,这些数据表明 H^+ 和 Zn^{2+} 是硬酸,其与 F^- 形成的配合物强于与 Cl^-、Br^-、I^- 形成的配合物。Cu^{2+} 处于中间状态,Hg^{2+} 是非常软的酸,Hg^{2+} 与较易极化的卤素离子形成强得多的配合物。

碘离子体积大、易极化,是最软的卤素配体,主要形成共价键。它与同样体积很大、易极化的软阳离子 Hg^{2+} 的成键最佳。这里,高极化度表示来自成键双方的电子较好地在两者间共享以形成共价键。

Hg^{2+}/I^- 这一软-软组合是非常好的组合——表格中的最佳组合,主要具有共价键性;而 HI 是最差的组合,具有强酸性 ($pK_a=-9.5$)。

软碱一般含有元素周期表第二周期或之后的具有孤对电子的原子(如 Cl^-, Br^- 和 PPh_3),或者含有与可配位原子直接相邻的双键或三键(如 CN^-, C_2H_4 和苯)。软酸是周期表第二周期或之后的离子(如 Hg^{2+}),或者含有相对

电正性的原子(如 BH_3),或者是低氧化态(≤2)的金属[如 Ni(0)、Re(Ⅰ)、Pt(Ⅱ)和 Ti(Ⅱ)]。金属有机化学主要研究软-软之间的作用,如金属羰基、烯烃和芳烯烃配合物的化学,而传统的配位化学主要涉及较硬的金属和配体。

1.6 晶体场理论

晶体场理论(Crystal Field Theory, CFT)研究配体如何影响过渡金属的 d 轨道;借助晶体场理论,我们对过渡金属配合物的光谱、结构和磁性有了更深入的了解。晶体场理论基于一个非常简单的模型,即配体作为负电荷起作用,也由此被称为晶体"场"。如 Cl^-,考虑其离子上的负电荷;对于 NH_3,则考虑 N 上的孤对电子,负电荷的局部集结。如果金属离子在空间孤立存在,那么它的五个 d 轨道是简并的(具有相同的能量)。当六个配体从正八面体的 $\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 方向靠近时,金属离子的 d 轨道将发生如图 1.1 所示的变化。沿坐标轴方向的 d 轨道($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2})受到配体负电荷的影响变得不稳定,具有更高的能量;而偏离配体 L 的 d 轨道(d_{xy}、d_{yz} 和 d_{xz})受到的去稳定化影响较小。

12

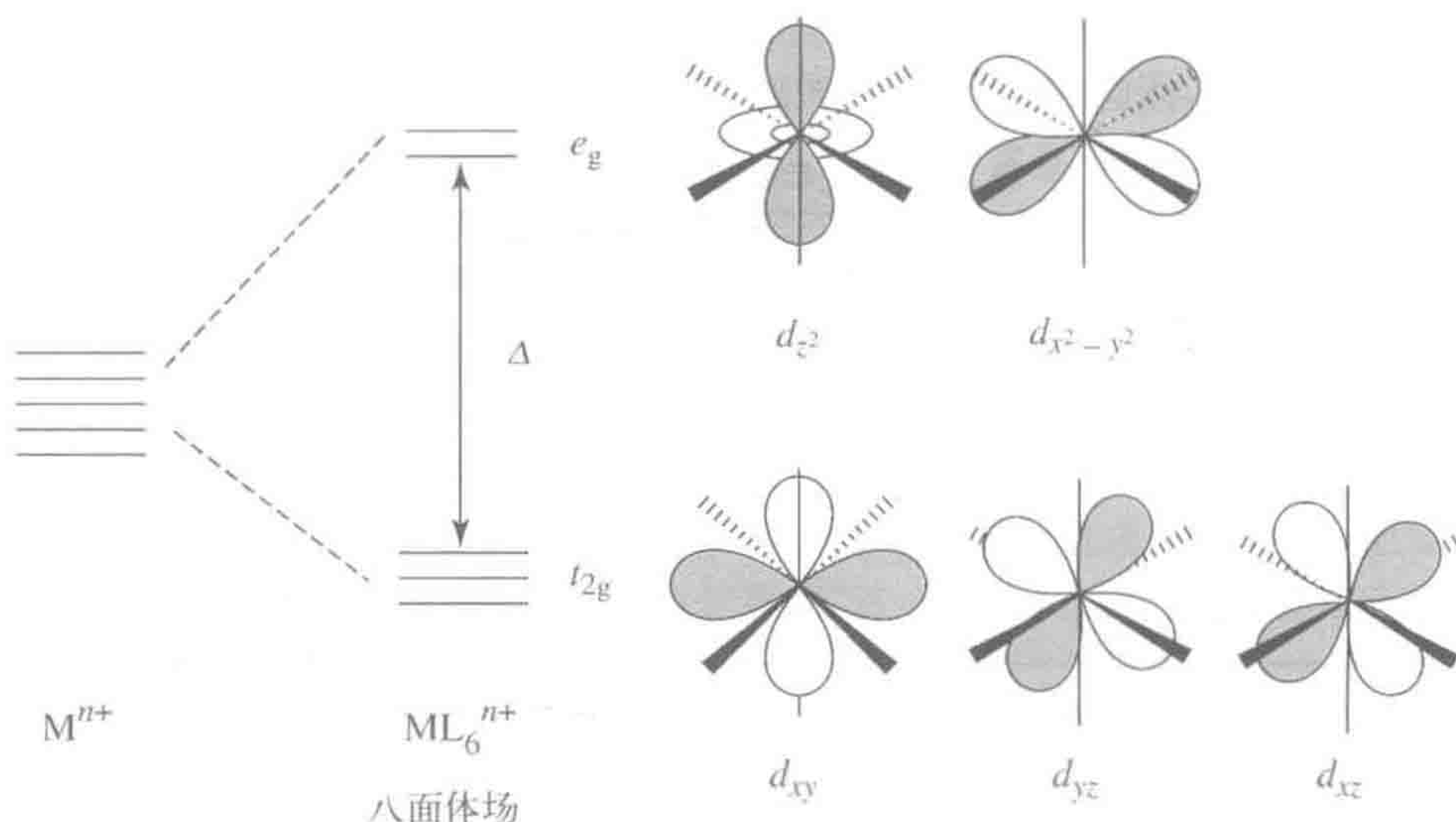


图 1.1 配体沿 $\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 方向靠近时对 d 轨道的影响。图中,阴影部分表示 d 轨道的对称性(而非填充状态);阴影区域的 ψ 具有相同的正负号。方便起见,能量高低采用相对于 d 轨道平均能量的方式表示

受去稳定化影响最强的两个轨道,根据它们的对称性用符号 e_g 表示,或者更简单地表示为 d_σ,因为这两个轨道与 M—L 成键方向一致。三个较为稳定的轨道用符号 t_{2g} 表示,或简单表示为 d_π——这些轨道位于配体之间,但仍能与合适的配体形成 π-键。d_σ 和 d_π 轨道之间的能量差异,即晶体场分裂能(crystal field splitting),用 Δ 表示(有时用 10Dq),该值取决于有效负电荷的

数值，即由配体的性质决定。Δ 值越大，形成的 M—L 键越强。

1.6.1 高自旋与低自旋

第 9 族的钴，其核外 9 个价电子具有[Ar]$4s^2 3d^7$ 构型，但该构型仅在自由原子状态时存在。一旦形成配合物，由于 M—L 的成键作用，3d 轨道比 4s 轨道更稳定，其有效电子构型，对于 Co(0)配合物变成[Ar]$4s^0 3d^9$，对于 Co(Ⅲ)配合物则成为[Ar]$3s^0 4d^6$①，通常简化为 d^9 和 d^6。4s 轨道由于指向所有方向，受到钴配合物所有配体的晶体场排斥作用；3d 轨道中 d_σ轨道仅与部分配体作用，而偏离配体的 d_π轨道受到的去稳定化作用较少，因此 4s 轨道比 3d 轨道更不稳定。

13

晶体场轨道能级图解释了为什么 Werner 的 d^6 Co^{3+} 极易形成八面体构型配合物。Co^{3+} 的 6 个电子正好填满八面体晶体场能级图的三个低能量 d_π轨道，而空出两个高能量的 d_σ轨道。稳定一个分子中的电子也意味着稳定该分子本身。d^6 八面体构型是金属有机化学中最常见的金属配合物类型，如 Mo(0)、Re(Ⅰ)、Fe(Ⅱ)、Ir(Ⅲ)和 Pt(Ⅳ)的配合物。尽管 d^6 电子构型十分倾向于自旋成对(形成常见的低自旋构型 $t_{2g}^6 e_g^0$)，但如果晶体场分裂能足够小，电子也能重排形成高自旋构型 $t_{2g}^4 e_g^2$。在高自旋态(h.s.)，正如洪特规则所规定的，所有未成对电子自旋平行。同一轨道中自旋成对(↑↓)电子之间的斥力大于分占轨道自旋平行(↑)(↑)时的情况。因此，高自旋态得益于有较少的自旋成对电子。除非 Δ 值很小，否则电子从 e_g轨道落回 t_{2g}轨道、从高自旋态返回低自旋态所获得的能量足以克服自旋成对电子间的排斥力，从而得到低自旋态。

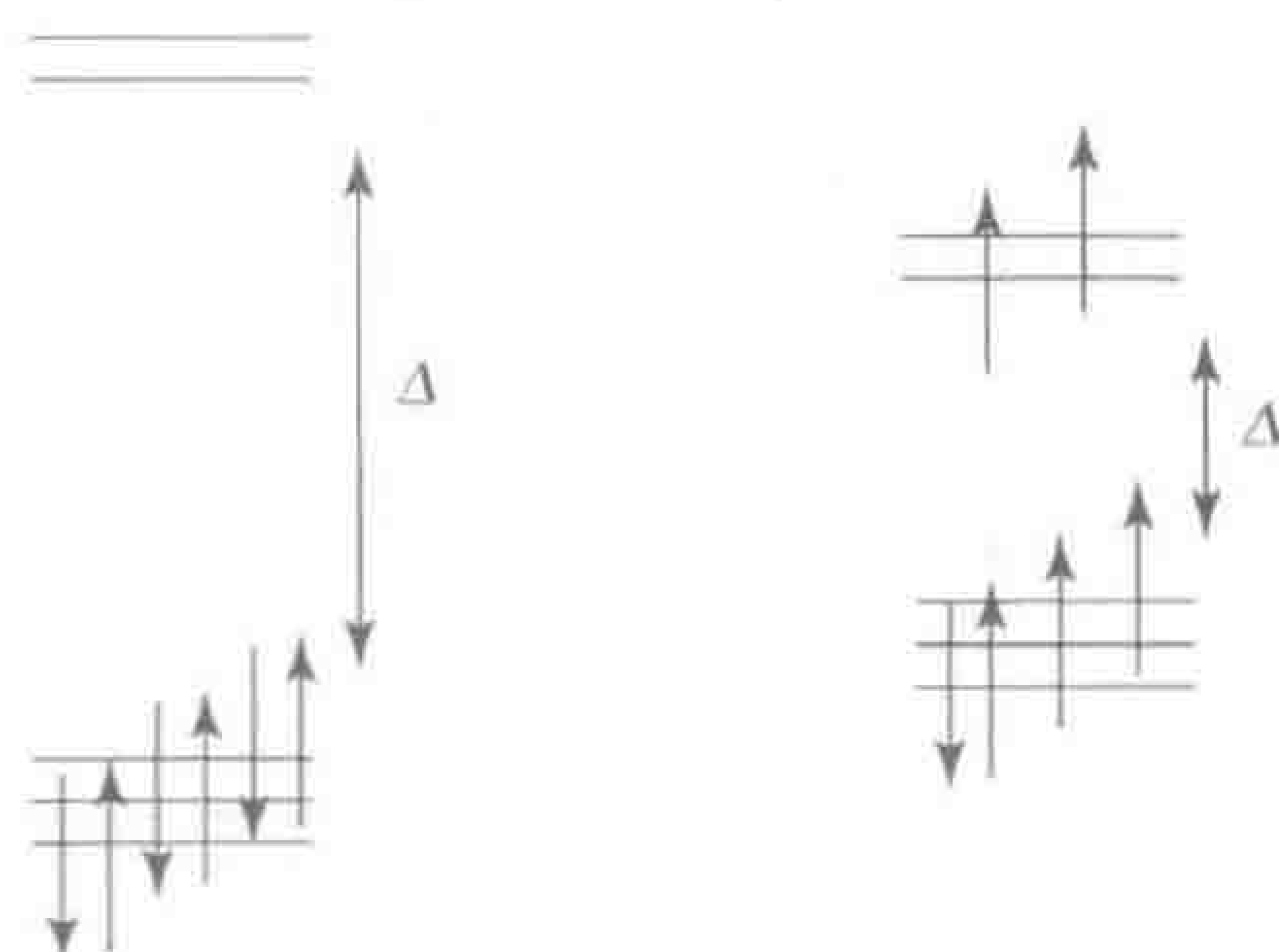


图 1.2 根据 Δ 值高低，d^6 金属离子的高自旋和低自旋配合物均可能存在。高 Δ 值导致形成低自旋结构(左)

自旋态是从磁矩中发现的，通过比较配合物样品在磁场梯度存在或不存在时的表观重量进行测定。在低自旋的 d^6 状态下，配合物是反磁性的，所受磁场的排斥作用很弱，类似于大多数也是电子自旋成对的有机化合物的情形。另一方面，高自旋态是顺磁性的，由于存在未成对电子而受到磁场的吸引力。配合物自身并不像铁或镍一样是永久磁体——后者属于铁磁性(ferromagnetism)，因为在缺乏外部磁场时自旋体在晶体中并没有呈有序排列，但是当我们将它们放入磁场中测量磁矩时，它们通过采取反向于施加磁场的方向排列而对外部磁场产生响应。

14

① 译者注：原著错误，应为[Ar]$4s^0 3d^6$。

由于具有强场配体、偶数 d^n 电子构型以及高的晶体场分裂能，大部分金属有机化合物是反磁性的，然而人们对于顺磁性金属有机化合物(第 15 章)的兴趣日益增长。具有奇数电子的单核配合物，例如 d^5 $V(CO)_6$，甚至在低自旋态仍是顺磁性的。对于偶数 d^n 电子构型，高自旋态更常见于第一周期过渡金属的配合物，这是因为其 Δ 值通常要小于之后的各周期。有时，低自旋和高自旋异构体的能量几乎一样，这时它们以依赖于温度的比例同时存在，如 $Fe(dpe)_2Cl_2$。不同的自旋态具有不同的结构和反应性，与共振式不同，它们是有可能被分离的。

1.6.2 惰性与不稳定配位

在八面体 d^7 构型中，1 个电子不得不进入较高能量、较不稳定的 e_g 轨道，具有低自旋 $t_{2g}^6e_g^1$ 构型，因而配合物是顺磁性的(图 1.3)。因此该体系的晶体场稳定化能(Crystal Field Stabilization Energy, CFSE)低于低自旋 d^6 体系，后者所有 d 电子均填充在较稳定的 t_{2g} 轨道中。这一差异可从八面体 d^7 离子的化学性质上得以体现，如 Co(Ⅱ)的配体解离反应活性高于其 d^6 类似物几个数量级，这是因为 e_g 或 d_σ 轨道本质上是 M—L 的 σ-反键轨道(见 1.7 节)。Werner 之所以研究 Co(Ⅲ)，就是因为它的配体结合牢固。这也是为什么Co(Ⅲ)和其他低自旋、八面体 d^6 离子被认为是配位惰性的原因。t_{2g} 轨道半充满时也是稳定的，因此八面体 d^3 离子也是配位惰性的，如 Cr(Ⅲ)。另一方面，Co(Ⅱ)、Cr(Ⅱ)以及其他所有非 d^6 低自旋、非 d^3 构型的离子都被认为是配位不稳定的。第二周期、第三周期过渡金属所形成的配合物由于具有较高的晶体场分裂能(Δ)和晶体场稳定化能，因而比第一周期过渡金属的配合物更惰性。

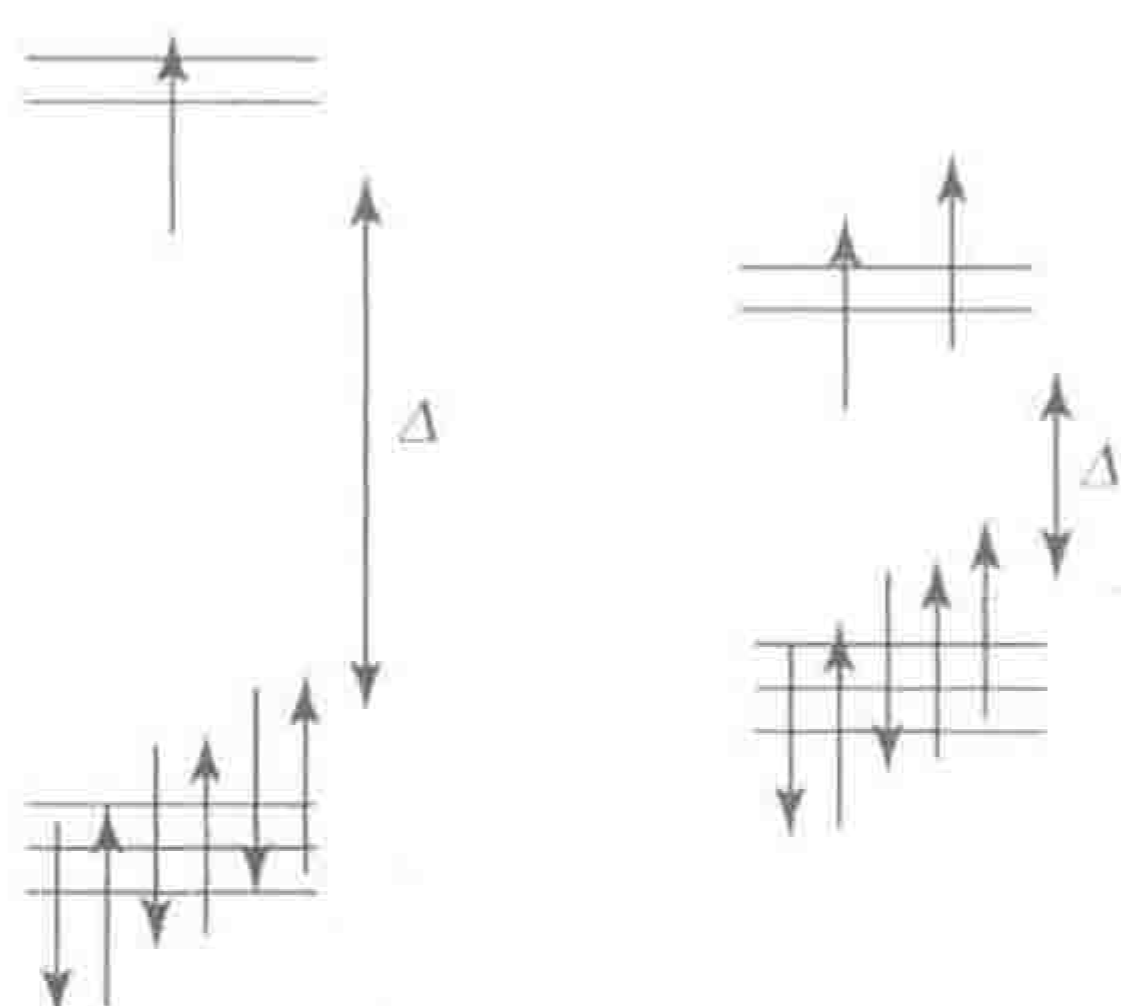


图 1.3 d^7 八面体离子在低自旋态(左)和高自旋态(右)均具有顺磁性

15

1.6.3 Jahn-Teller 畸变

对于一些配位不稳定的离子，如 d^7 低自旋的离子，几何构型形变增加了它们的不稳定性。只要一组具有相同能量的简并轨道其个别轨道被不同程度地填充，就会发生 Jahn-Teller(J-T)畸变。对于一对简并的 e_g 轨道，当 1 个电子或 3 个电子进行填充时就会发生这种情况。低自旋的 d^7 离子正是如此，其仅有一个 e_g 轨道是半充满的(图 1.4)。在这种情况下，位于 z 轴上的一对配体与金属的成键相比于处于 xy 平面的 M—L 键或者变长或者缩短，取决于是

$d_{x^2-y^2}$或者是d_{z^2}半充满。晶体场理论认为，填充在半满d_{z^2}轨道中的电子将排斥位于z轴上的配体，使这些M—L键变长；而如果是$d_{x^2-y^2}$半充满，位于xy平面的M—L键将拉长一些。由于相对于d^6低自旋构型，其中两个或四个M—L键变长、变弱，这一畸变促进了配体的解离。当t_{2g}轨道被1、2、4或5个电子不平均地填充时也会发生J-T畸变，如d^6高自旋构型(图1.2右)，但由于这些t_{2g}轨道并不直接指向配体，所产生的畸变程度较小。相对于纯粹的正八面体构型，J-T畸变使d轨道分裂，从而获得1个净电子的稳定性。如图1.4所示，无论是轴畸变还是平面畸变更为有利，第7个电子均得以稳定。

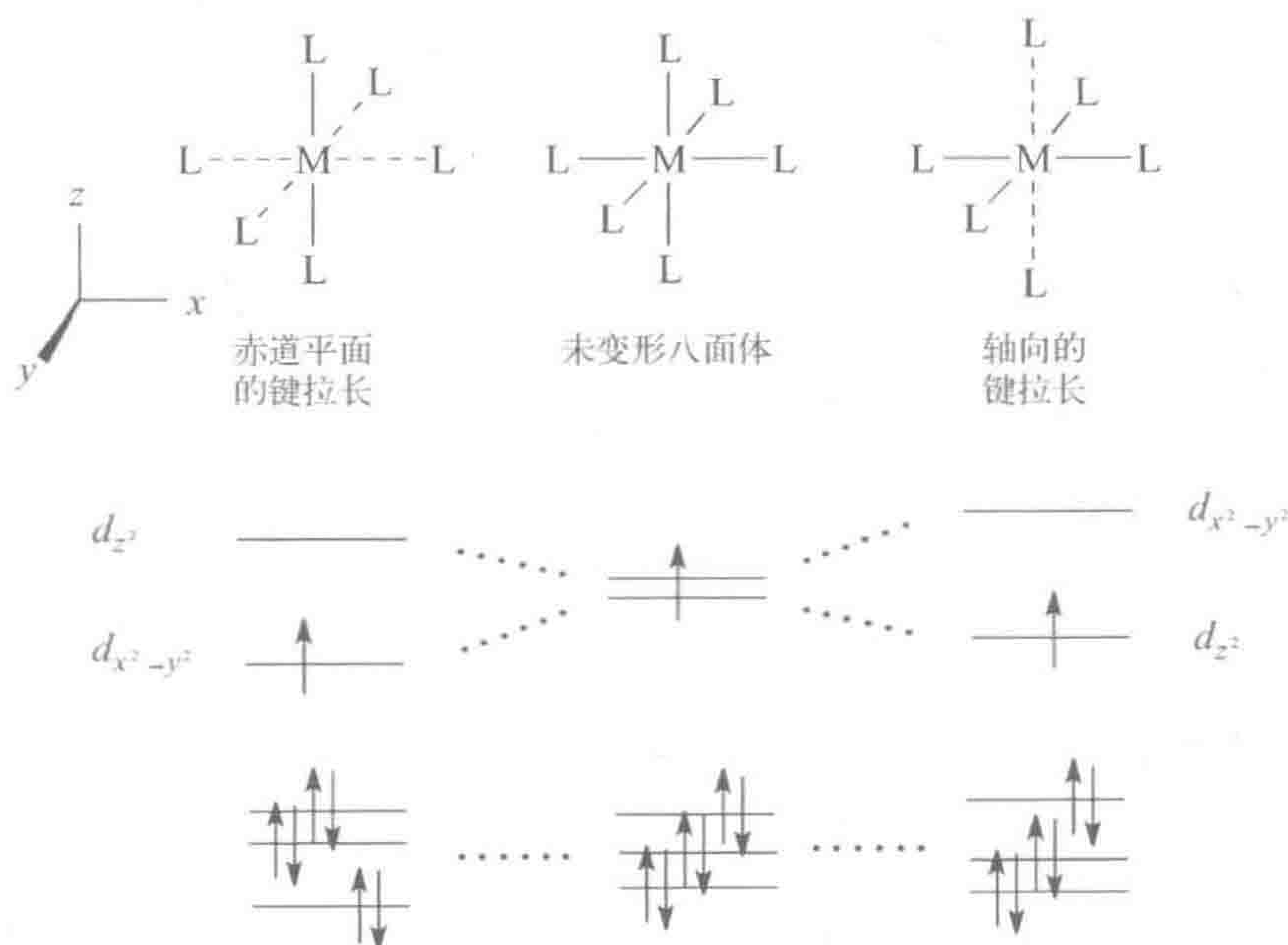


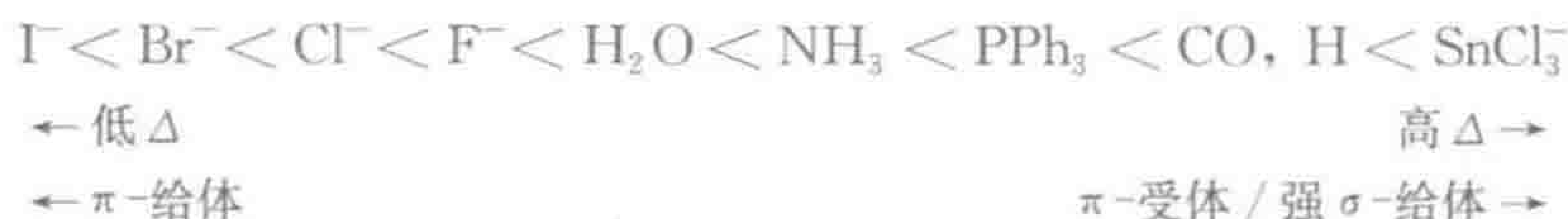
图1.4 d^7低自旋的Jahn-Teller畸变。d_σ轨道的不均匀填充导致结构畸变，即由于电子之间的排斥使得xy平面ML_4配体组或z轴ML_2配体组具有较长的M—L键。d_π轨道也会发生小的裂分。本图没有显示绝对能量，为便于清楚地展示，各轨道图"重心"被人为置于同一高度

1.6.4 弱场和强场配体

所吸收光的能量与d_π—d_σ的分裂能即Δ相匹配时，导致1个d_π电子暂时性跃迁到d_σ轨道，使得d区的金属离子具有明亮的色彩。由此，配合物的紫外-可见光谱可以用来直接测定Δ值以及配体的晶体场强度。强场配体，如CO和C_2H_4，将产生大的Δ值。弱场配体，如F^-或H_2O，其产生的Δ值很小，以至于即便d^6构型都可能是高自旋、顺磁性的(图1.2右)。

光谱化学序列(spectrochemical series)将配体按照Δ值增序进行排列，从

弱场 π-给予型配体如具有低 Δ 值的卤素、H_2O 等到强场 π-接受型配体如具有高 Δ 值的 CO 等(见 1.6 节)。然而这些具有 π-效应的配体并不是全部的情况[16],因为尽管 H 不是一个 π-成键配体,它却是一个非常强的强场配体,能形成很强的 M—H σ-键(见 1.8 节)。



金属氢化物和羰基配合物具有强的 M—L 键(L=H、CO)和高的 Δ 值,通常是反磁性的。强场配体类似于高反位效应的配体,形成强的 σ-和/或 π-键,但对于不同的配合物系列,这两个序列确切的顺序有少许差异。

17

1.6.5 磁性和核数

n 为奇数的 d^n 电子构型,如 d^7[$Re(CO)_3(PCy_3)_2$],形成顺磁性的单核配合物。在双核配合物中,每个金属的奇电子能配对形成 M—M 键,如反磁性 d^7—d^7 二聚体[$(OC)_5Re—Re(CO)_5$]中的情形。具有偶数 d^n 电子构型的单核配合物可能具有反磁性或顺磁性,这取决于它们是低自旋还是高自旋。顺磁性配合物在实际研究中的困难,如分析 NMR 谱图时的错综复杂性——如果确实可以得到 NMR 谱图的话(见 10.2 节)——使得该领域的研究进展缓慢。由于具有小的 Δ 值而倾向于形成高自旋物种,第一周期过渡金属的配合物往往具有顺磁性。然而贵金属价格上涨以及绿色化学的影响促使我们更加关注价格较为低廉的第一周期过渡金属。

1.6.6 其他几何构型

继八面体之后,其他最为常见的几何构型是三种四或五配位的结构:四面体、四方锥以及平面正方形。四面体常见于 d^0、d^5(高自旋)和 d^{10} 电子构型,其所有 d 轨道被同等程度占据,即每个轨道分别填充 0、1 或 2 个电子,如 Ti(Ⅳ)、Mn(Ⅱ)和 Pt(0)。因为配位场效应需要具有不对称占据的 d 轨道,故这一效应不再适用,四面体构型的形成仅仅基于立体位阻。其轨道裂分模式——三上二下(图 1.5 上)——与八面体几何构型的正好相反;由于现在只有四个而不是六个配体去分裂 d 轨道,导致 Δ_{tet} 小于 Δ_{oct},除此之外其他都相同。d^4(低自旋)的离子是典型的四面体构型,如 Re(Ⅲ),其只有较低能级的两个 d 轨道被填充。

重要的平面正方形几何构型具有更为复杂的轨道裂分模式(图 1.5 下),其形式上是通过移除八面体 $\pm z$ 轴方向两个处于反位的配体而形成的,可看作是图 1.4(右)所示八面体场畸变的极限。如图 1.5(右)所示,最高的两个能级轨道之间的能级差为 Δ 值。平面正方形几何构型常见于 d^8(低自旋)离子,如 Pd(Ⅱ),其仅最高能级的轨道未被占据。对于顺磁性的 d^9 离子,平面正方形

构型也很常见，如 Cu(Ⅱ)。四方锥几何构型可看作八面体构型的一个轴向配体被移除后所形成的构型。

当几何构型和配体均相同时，不同的金属离子可能具有完全不同的 Δ 值。例如，第一周期过渡金属以及低氧化态的金属倾向于具有低的 Δ 值，而第二、第三周期过渡金属以及高氧化态的金属倾向于具有高的 Δ 值。这一趋势可以用金属离子的光谱化学序列表示，按 Δ 值增加的顺序排列如下：

18



$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < PPh_3^- < CO,\ H^- < SnCl_3^-$

← 低 Δ，π-给体 / 弱 σ-给体　　　　高 Δ，π-受体 / 强 σ-给体 →

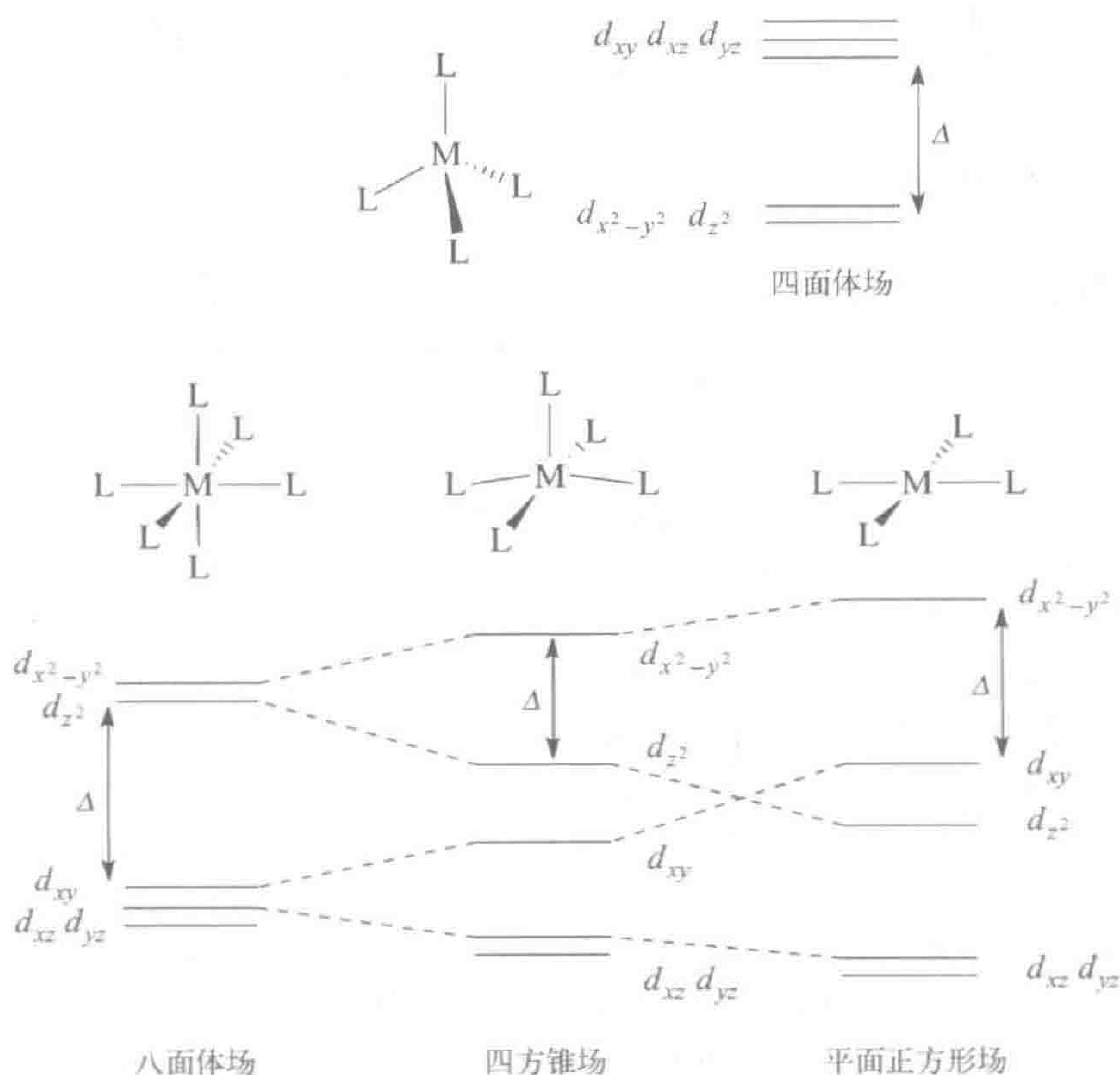


图 1.5　常见四或五配位几何构型即四面体、四方锥和平面正方形的晶体场分裂模式。对于四方锥和平面正方形构型，取垂直于 L_4 平面的轴为 z 轴。d^6 电子构型易形成八面体配位构型，而 d^8 易形成平面正方形和四方锥构型；对于这些 d^n 构型，HOMO - LUMO 的能级差为分裂能 Δ

第二周期、特别是第三周期过渡金属往往比第一周期过渡金属具有更高的 Δ 值，因此其 M—L 键更强，相应配合物热稳定性更高，且通常是反磁性的。金属的较高氧化态的离子也倾向于具有较高的 Δ 值，进一步强化了这一趋势，但公平起见，我们需要保证同一金属不同氧化态时具有相同的配体 L_n。由于

19

低氧化态的金属通常更易与强场配体成键而具有高的 Δ 值(参见前述配体的光谱化学序列),而高氧化态金属更易与弱场配体成键而具有低的 Δ 值,使得事实上这种例子很少。因此氧化态的 Δ 值规律实际上被所倾向结合的配体类型的改变所抵消。

1.6.7 等构型离子

具有相同 d^n 电子构型的离子其性质非常相似,而与元素自身的特性无关。这意味着 d^6 构型的 Co(Ⅲ)在许多性质上更类似于 d^6 Fe(Ⅱ),而不是 d^7 Co(Ⅱ)。过渡金属的可变价态导致有许多等构型离子的例子,这一概念也使得我们可以依据已经存在的等构型类似物来推测新的配合物。例如,目前已得到大量 Ir(Ⅲ)和 Ru(Ⅱ)这对等构型离子的类似物。

1.7 配位场理论

晶体场理论从定性的角度解释了能级分裂情况,但为了有一个更全面的了解,我们需要借助更为严谨的配位场理论(Ligand Field Theory, LFT)[①],实际上即传统的分子轨道理论,或称为 MO 理论。在这一模型中(图 1.6),我们除了考虑孤立金属离子其价电子层的 1 个 s 轨道、3 个 p 轨道和 5 个 d 轨道,还要考虑围绕金属形成八面体构型的纯粹 σ-给电子配体的 6 个被孤对电子占据的轨道。金属有 6 个轨道,即 1 个 s 轨道、3 个 p 轨道以及两个 d_σ轨道,也称作 dsp_σ轨道组,其对称性与 6 个配体的孤对电子轨道匹配。将金属的这 6 个轨道与配体的 6 个轨道组合,得到 6 个稳定的成键轨道(M—L σ-键)以及 6 个不稳定的反键轨道(M—L σ*-键)。剩下的 3 个 d 轨道,即 d_π轨道组,不能与配体的轨道有效重叠,形成非键轨道,有些类似于 p 区化合物的孤对电子。对于 d^6构型的 Co^{3+},6 个电子来自金属,12 个电子来自 6 个 :NH_3配体,总共 18 个电子。这意味着除了 M—L σ*-反键轨道未被占据,其他所有轨道包括 d_π轨道均被填满——即获得高稳定性最为有利的情况。值得注意的是,我们能从 d_π轨道组和两个 M—L σ*-反键轨道中辨别出所熟悉的晶体场 d 轨道分裂模式。分裂能 Δ 值随着 M—L σ-键增强而增大,因此键强类似于晶体场模型中的有效电荷。在配位场模型中,强场配体形成强的 σ-键,例如 H 和 CH_3。现在我们能看到晶体场能级图中的 d_σ轨道成为配位场能级图中的 M—L σ*-反键轨道。

20

当形成 M—L σ-键时,自由配体 L 的孤对电子成为配体 L 与金属 M 之间共享的成键电子;这些即为图 1.6 中最低的 6 个轨道,并总是被 12 个电子所填

① 译者注:也译作“配体场理论”,但“配位场理论”在国内使用更为普遍。

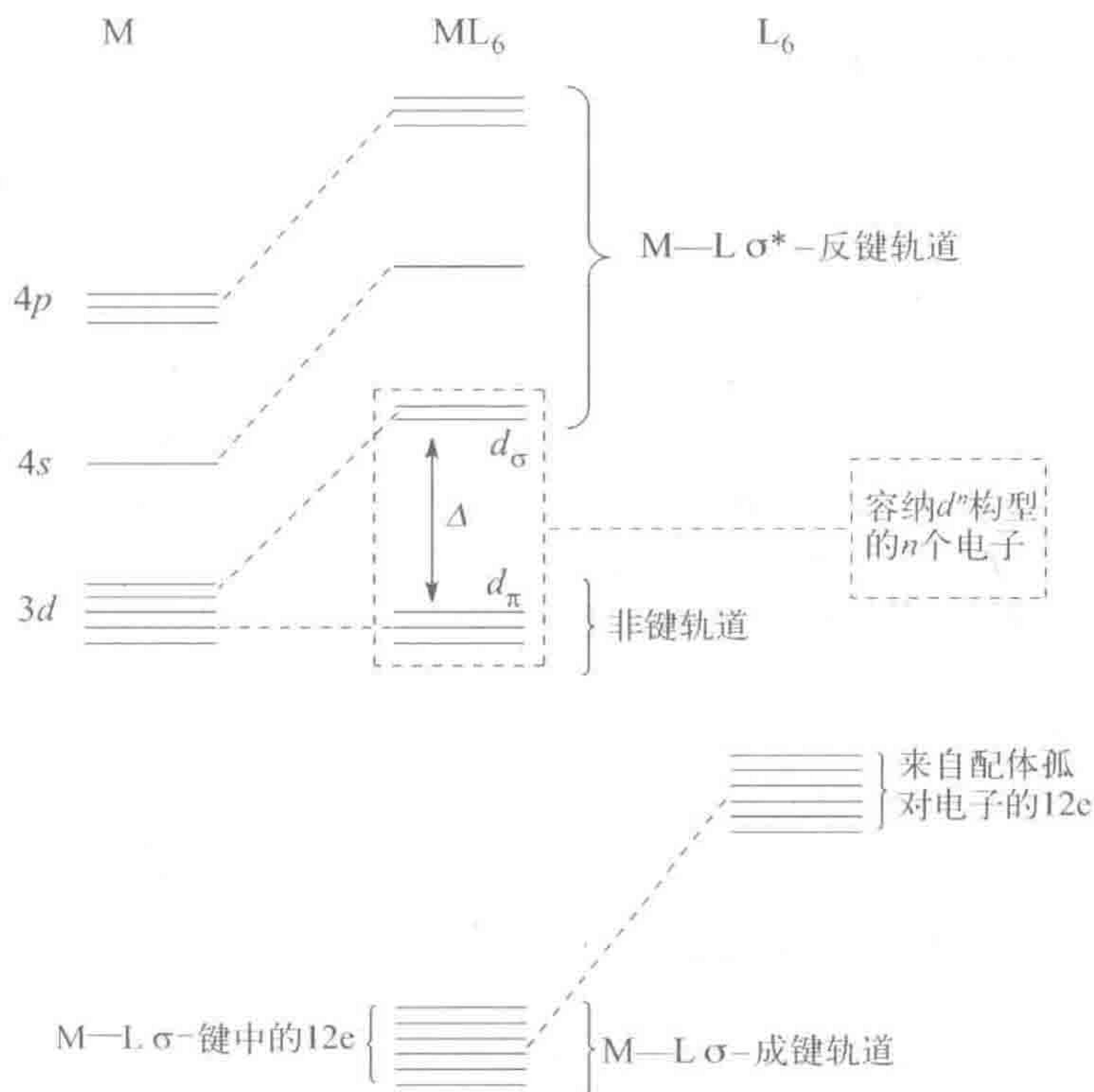


图 1.6 八面体配合物 ML_6 中 M—L 键的分子轨道或配位场能级图。矩形框中的 d 轨道填充 n 个电子构成 d^n 电子构型。* 号代表反键轨道

满。每个 M—L σ-成键分子轨道是由配体孤对电子轨道 L(σ)与金属M(d_σ)① 轨道组合而成的,因此同时具有 M 和 L 的特性,但主要体现配体轨道 L(σ)的性质。任何一个分子轨道更类似于能量与其接近的用于构成它的原子轨道。配体孤对电子轨道 L(σ)几乎总是位于金属 M(d_σ)轨道的下方,因此更靠近 M—L 成键轨道。因而在 ML_6 中原自由配体中单纯的 L 孤对电子具有一定金属的性质;换句话说,L(σ)孤对电子被部分转移给了金属。当配体 L 碱性增强时,L(σ)轨道的能量随着孤对电子被转移程度的增加而增加。一个轨道能量增加意味着在分子轨道能级图中的位置向上移动,并倾向于占据更大的空间;该轨道上的电子也将变得不稳定,更易于参与形成化学键或在氧化反应中失去。

配体具有占据较高能级的孤对电子,因此总体上是亲核的;而金属具有较低能量的空 d 轨道,因此是亲电的。亲核性的配体,即一对孤对电子给体,可以进攻亲电的金属中心,即孤对电子接受体,从而形成金属配合物。金属离子可以接受多对孤对电子形成形如 ML_n ($n=2\sim9$) 的配合物。

① 译者注:原著错误,M—L σ-成键分子轨道中所涉及的金属的轨道不仅仅是 d_σ 轨道,还有 s 和 p 轨道。

1.8 sd^n模型与超化合价

近年来配位场理论正受到sd^n模型的挑战[17]。sd^n模型认为由于低效重叠以及能量不匹配，np轨道并不能有效用于M—L成键，并假设仅ns轨道以及5个$(n-1)d$轨道参与成键，对于第一、第二和第三周期d区过渡金属，n分别为4、5、6。例如，光电子能谱显示Me_2TiCl_2具有sd^3杂化而不是我们所熟悉的类似Me_2CCl_2的sp^3杂化[18]。据此推论，人们预期d^6构型的金属配合物可能倾向于具有12个价电子，而不是18个价电子，因为12个电子将正好填满sd^5轨道组。显然，这将错误地使我们希望得到$Mo(CO)_3$而不是已经发现的$Mo(CO)_6$。为了解释$Mo(CO)_3$额外成键的能力，引入了超化合价这一概念。

超化合价是指一个元素接受超出其轨道可容纳价电子数的能力，这一概念在主族元素，如硫中得以很好的证明。硫有一个s轨道和三个p轨道，通常适用于八隅体价电子构型。在超化合价的SF_6中，6个电子来自S原子，6个F原子每个提供1个电子，共12个电子，显著超出了所期望的8电子结构。超化合价的现代理论摒弃了早期的认为空d轨道(对于S是$3d$轨道)被用于容纳多余电子的观点。

对于$[FHF]^-$阴离子用超化合价成键解释最简单明了，其中H有4个价电子，超出了其最大可拥有的2个电子。在$[FHF]^-$中，零电子的H^+接受与之配位的两个F^-阴离子的孤对电子，类似于一个ML_2配合物。成键模式如图1.7所示，4个来自两个F^-阴离子的电子填充两个较低能级的轨道，每个轨道以F原子的性质占主导——一个成键，一个非键——留下最高能级的轨道未被占据。实际上，其中一个2e键分散至两个H—F键，剩下的在非键轨道中的2e主要位于F原子上。所得4电子3中心键(4e-3c)使得H与每个F之间的键级仅为0.5，H—F键长(0.115 nm)比相应不存在超化合价成键的物质如HF(0.092 nm)要长一些。$[FHF]^-$阴离子，通常被看作HF与F^-的强氢键加合物，在这里被认为是超化合价的。让我们移向更重的p区元素，例如超化合价的八面体SF_6，该物质可以看作具有三个反式的F—S—F单元，每个单元均通过4电子3中心键的形式成键。

22

主族元素超化合价成键需要一个电负性的配体，往往是F或O这些能稳定如图1.7所示成键和非键轨道的原子。这导致负电荷向最能稳定它的F原子一端集中。在配位化合物中，即便我们将配体从含F、O配位原子拓展至含N、P、C配位原子，配体确实总是比金属具有更高的电负性。让我们再回到$Mo(CO)_6$，其成键可以解释为通过sd^5杂化形成的三对反式L—M—L超化合价4e-3c键①。剩余的3个d轨道作为d_π轨道组用于与CO形成反馈键，与

① 译者注：原著错误，根据上下文，应为sd^2，形成三个反式L—M—L超化合价4e-3e键。

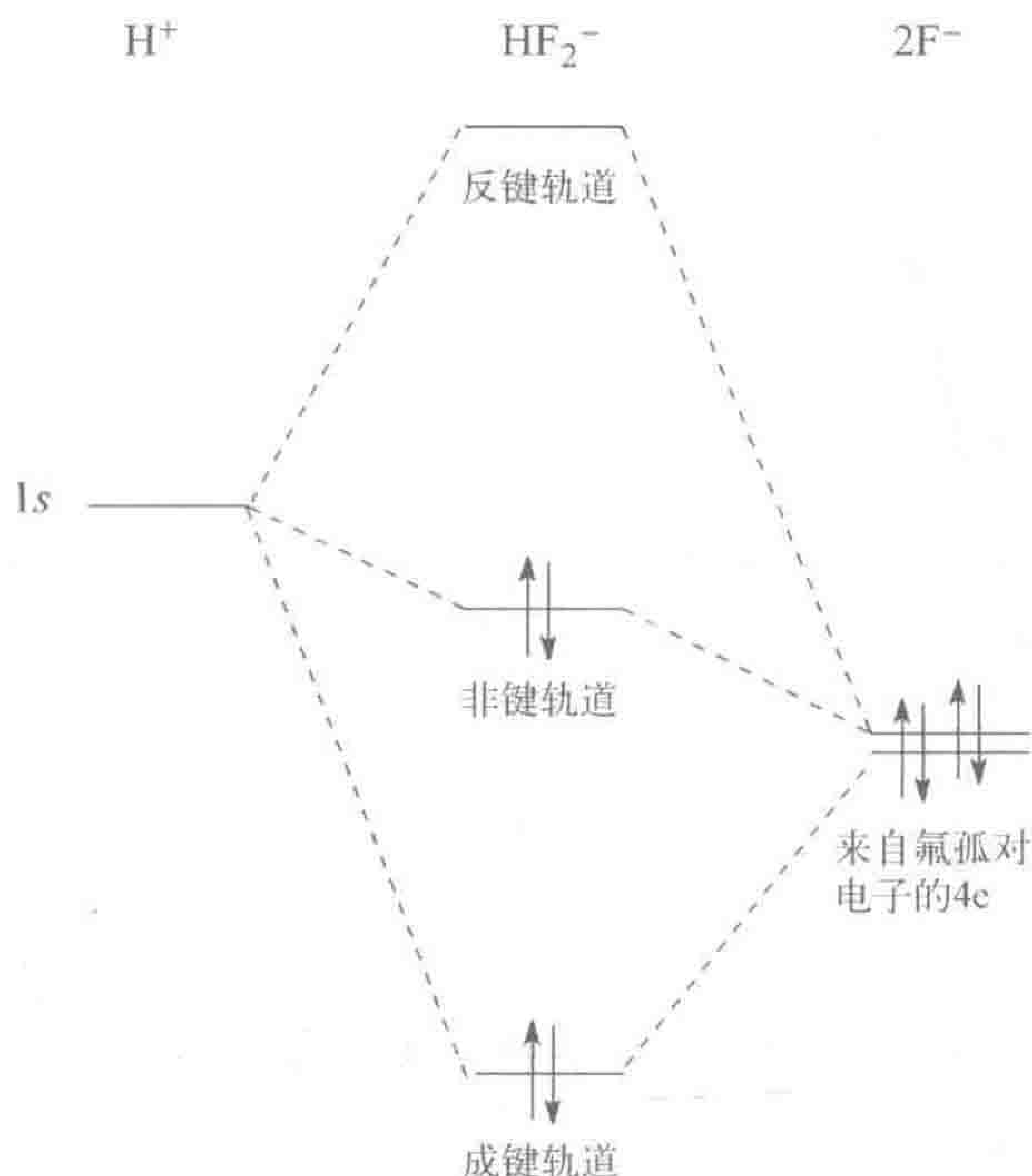


图 1.7 $[FHF]^-$阴离子的 4 电子 3 中心键超化合价成键模型，其中 F^-离子被看成中心 H^+的配体。成键和非键轨道填满电子，而反键轨道未被填充

配位场理论中的一致。

用于确定主族元素化合物几何构型的 Bent 规则基于 sp^3杂化，因此应用于 d 区元素时需要进行一些调整。例如，在 Me_2CCl_2 中，Cl—C—Cl 键角(108.3°)小于 C—C—C 键角(113.0°)，这是因为电负性更大的 Cl 诱发较不稳定的轨道，即碳的 p 轨道贡献更大，由于 p 轨道互成 90°角，故具有较多 p 轨道性质的两个 C—Cl 键拥有较小的键角。在 Me_2TiCl_2 中，情形正好相反，Cl—Ti—Cl 键角(116.7°)要大于 C—Ti—C 键角(106.2°)，这里杂化轨道为 sd^3，而 d 轨道是 sd^3轨道组中更稳定的轨道。电负性较低的 Me 取代基诱发 Ti 的 d 轨道贡献更多，因此相应键角变小[19]。

这一模型的命运取决于是否得到学术界的支持，这里我们并不会深入使用这一模型。教科书往往给人留下每件事都已解决并得到认可的印象，然而事实上这些观点是经过非常多次的争论才达成一致的，这使得学术界的认知得到进一步的发展。伟大的理论往往源于少数人的观点。因此，sd^n模型可能会逐渐消失，也可能会繁荣发展或者在将来被进一步修正。

1.9 反馈键

NH_3之类的配体是好的σ-电子给体，但却是微不足道的π-电子受体。与之相反，CO是好的π-电子受体，却是相对较差的σ-电子给体。这类π-酸配体在金属有机化学中非常重要。它们是非常强的强场配体，可形成强M—L键。这类配体都具有与金属满填的d_π轨道对称性匹配的空轨道，能相互重叠；对于CO，这一电子受体是空的CO π*-轨道。图1.8显示了上述轨道如何重叠形成M—C π-键。可能有些自相矛盾，π*(CO)之类的反键轨道能用于成键；然而该轨道仅仅对于C和O是反键轨道，对于M和C仍是成键轨道。第二个CO的π*-轨道，其取向突出于纸平面，能接受伸展方向与之相似的第二个d_π轨道的反馈。

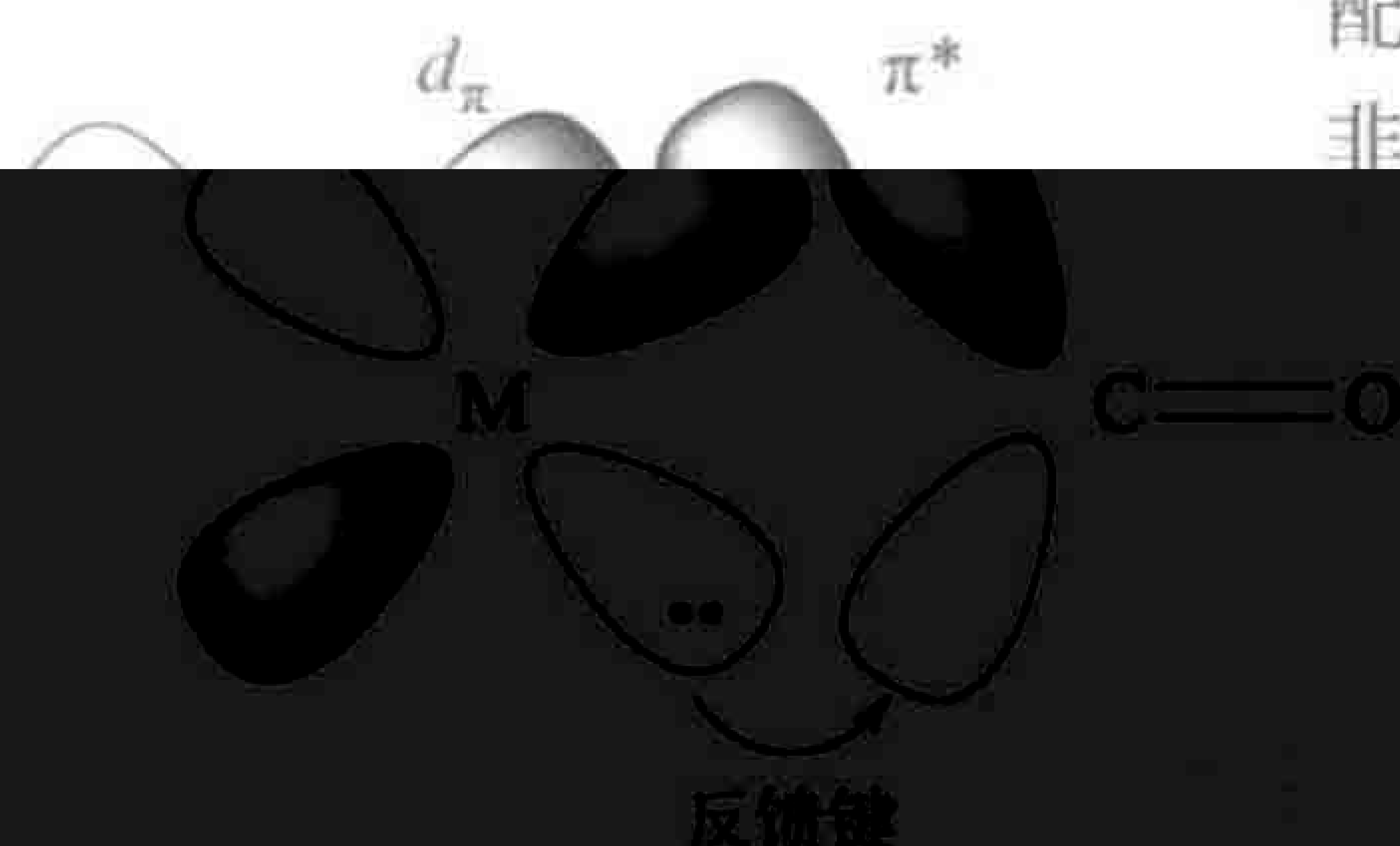


图1.8 满填的金属d_π轨道与CO的空π*-轨道重叠形成M—CO键的π-键成分。阴影指轨道的对称性。C上的孤对电子与金属的空d_σ轨道配位形成M—CO σ-键(未显示)

当配体是π-电子受体(例如CO)时，由于我们需要包括CO的π*-轨道，必须对图1.6所示配位场能级图进行修改(图1.9)。金属d_π轨道组与CO的空

24

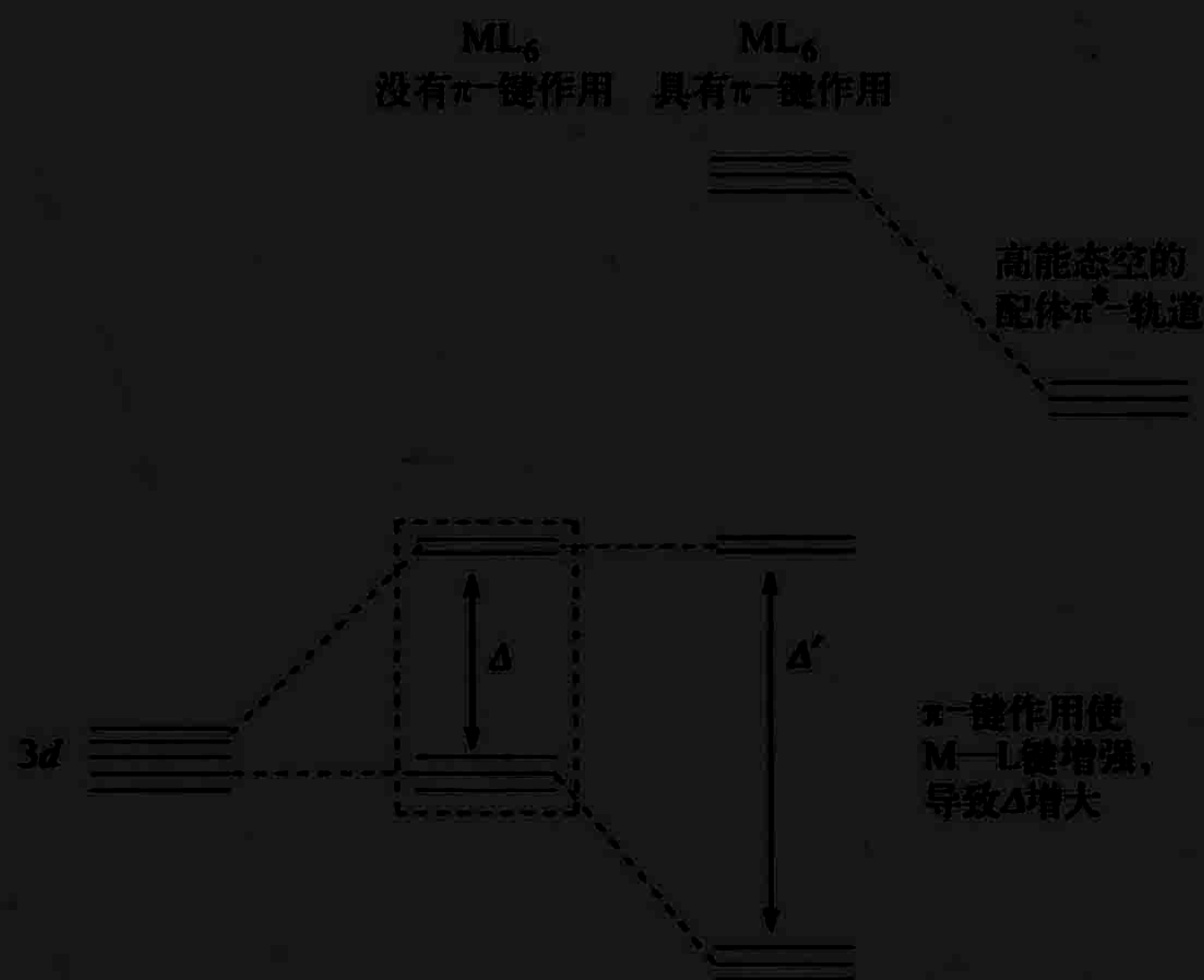


图1.9 "打开"π-电子受体配体和金属之间π-键作用所产生的影响。右边为配体未被占据、相对不稳定的π*-轨道。它们之间的作用稳定了配合物的d_π轨道，因此使Δ值增加。在$W(CO)_6$中，能量最低的三个轨道被填满

π^*-轨道之间相互强烈作用形成 M—C π-键。对于 d^6 构型配合物，如 $W(CO)_6$，金属的 d_π轨道均已填满，d_π电子可用于与配体形成反馈键。

只要配体 L 具有合适的空轨道，大部分 M—L 键均能发生反馈成键。其中一种类型，给电子原子参与到一个或多个多重键中，这时空轨道是配体的 π^*-轨道，如 CO 或 C_2H_4中的情形。我们将在第 3.4 节和第 4.2 节详细介绍其他具有合适空 σ^*-轨道的配体类型，如 PF_3和 H_2。对于金属而言，d^1或更高电子构型才能发生反馈成键；d^0离子，例如 Ti^{4+}，不能形成反馈键，几乎不能与强 π-电子受体配体如 CO 形成稳定的配合物。

25

作为反键轨道，CO 的空 π^*-轨道能量很高，但能通过如图 1.9 所示的反馈成键来稳定 d_π轨道。这种作用导致了两个重要的结果：(1) 配位场分裂能 Δ 值增大，从而解释了为什么 π-键配体有如此强的配位场、能形成这么强的 M—L 键；(2) 反馈键使得低氧化态金属上的电子密度返回到 π-酸配体上。当低价或零价金属形成 CO 配合物时即会出现这种情况。这类金属在游离状态时具有高电子密度，不再愿意接受纯粹 σ-电子给体的电子；这就是为什么不存在 $W(NH_3)_6$的原因。通过反馈键，金属能摆脱一些过多的电子密度，并将其离域到 π-酸配体上。$W(CO)_6$中的反馈作用非常有效，使得该配合物在空气中稳定，相对不具反应性；CO 很好地稳定了金属的电子，以至于氧化剂(例如空气)也不能攫取这些电子。与之相反，$W(PMe_3)_6$中反馈作用很弱，配合物活性高，在空气中不稳定。

金属羰基化合物的结构显示 π-反馈键是 M═C 键的一个重要贡献者，使 M═C 键显著短于 M—C 单键。例如，在 $CpMo(CO)_3Me$ 中，M—CH_3键长为 0.238 nm，而 M═CO 键长为 0.199 nm。由于相比于 CH_3的 sp^3轨道，CO 的 sp 轨道具有更多的 s 轨道成分，因此真正意义上的 M—CO 单键应该比0.238 nm短约 0.007 nm；剩余 0.032 nm 的键长缩短应归功于反馈键。

红外光谱数据证明 CO 的 π^*-轨道在反馈键中是电子接受体。CO 仅仅通过其碳上的孤对电子(对于 CO 是非键的)成键时，其红外振动频率 ν(CO)应与自由 CO 的接近。BH_3 主要是一个 σ-电子受体，H_3B—CO 配合物的振动频率 ν(CO)略微向更高能量区移动：自由 CO，2 143 cm^{-1}；H_3B—CO，2 178 cm^{-1}，移动了约+35 cm^{-1}。金属羰基配合物与之相反，其红外振动频率 ν(CO)向低能量区的配位移动可达到几百波数，与 C—O 键的削弱保持一致，这是因为反馈键导致 CO 的 π^*-轨道被部分填充；$Cr(CO)_6$ 中，ν(CO)为2 000 cm^{-1}，相对自由 CO 移动了−143 cm^{-1}。这里不仅仅是因为配位产生的移动，当我们预期存在较强的反馈作用时(表 2.10)，频率的移动也更大一些，因此 ν(CO)可以看作金属碱性的一个很好的指示。在 4.2 节中，我们将了解怎样基于 $LNi(CO)_3$的振动频率 ν(CO)对不同配体 L 向

金属 M 的给电子能力进行排序；好的给电子配体 L 可以使 Ni 更强地向 CO 基团进行反馈。

M—CO 键的形成削弱了自由 CO 中的 C≡O 键。只要从新形成的 M—C 键中获得的能量高于 C≡O 中失去的，仍然能形成稳定的配合物。配体 L 与金属 M 成键，L 自身键的削弱在反馈作用很显著的 M—L 配合物中是非常常见的。

26

$[V(CO)_6]^-$、$Cr(CO)_6$和$[Mn(CO)_6]^+$这一系列配合物是等电子的，因为 V(－Ⅰ)、Cr(0)和 Mn(Ⅰ)都具有 d^6 构型，电子数相同、分布相似。等电子配体包括 CO、NO^+ 和 CN^-。CO 和 CS 严格意义上不是等电子配体，但由于 O 和 S 的区别仅仅在于核外电子层数不同，两者的价电子层是相同的，因此该类配体也常被认为是等电子的。对比等电子配合物或配体，对考察它们的异同是非常有用处的[20]。

1.9.1 前线轨道理论

对于整个系列软的 π-电子受体配体，例如烯烃、炔烃、芳烯、卡宾、卡拜、NO、N_2 和 PF_3，其轨道能级图相似，都具有一个满填的轨道作为 σ-电子给体，一个空轨道作为 π-电子受体。这些轨道几乎总是分别为配体的最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)。通常配体 L 的 HOMO 轨道向金属的 d_σ LUMO 轨道提供电子，配体的 LUMO 轨道接受金属的 HOMO 轨道即满填的 d_π 轨道对它的反馈。金属、配体的 HOMO 和 LUMO 轨道称作前线轨道，对两者之间的成键起到决定性作用。轨道间强的相互作用不仅需要轨道能有效重叠，也需要两者的能量接近。金属和配体的 HOMO 轨道，在能量上与对方的 LUMO 轨道更为接近，而不是与对方的其他空轨道接近。如果两者的 HOMO－LUMO 之间能级差很小，将形成强成键作用。确实如此，对于任何分子，小的 HOMO－LUMO 能级差导致高反应性。HOMO－LUMO 能级差小，使得配体成为好的 π-电子受体而变软；对于 d^6 金属，因为成为好的 π-电子给体也相应变软。

1.9.2 π-给电子配体

诸如 OR^- 和 F^- 之类的配体，其一对孤对电子用于与金属形成 M—L σ-键后，还有孤对电子剩余，因此属于 π-给电子配体。这些配体并不能作为 π-电子受体去稳定八面体 d^6 离子的 d_π 轨道；d_π 轨道由于与配体的满填轨道之间存在排斥作用反而变得不稳定，Δ 值因而降低。如图 1.10 所示，所形成的 M—L 键比 L 是 π-受电子配体时的更弱，例如在高自旋 d^6 构型$[CoF_6]^{3-}$中的情形。电负性原子如 F^- 和 OR^- 上的孤对电子比金属 M(d_π)轨道的电子要稳定得多，这也是为什么它们在图 1.10 中的位置比 π^*-轨道在图 1.9 中的低。

由于拥有更为弥散的孤对电子，较大的给电子原子则几乎不存在这些问题，如 Cl^- 和 R_2P 能很好地与 d^6 金属成键。

27

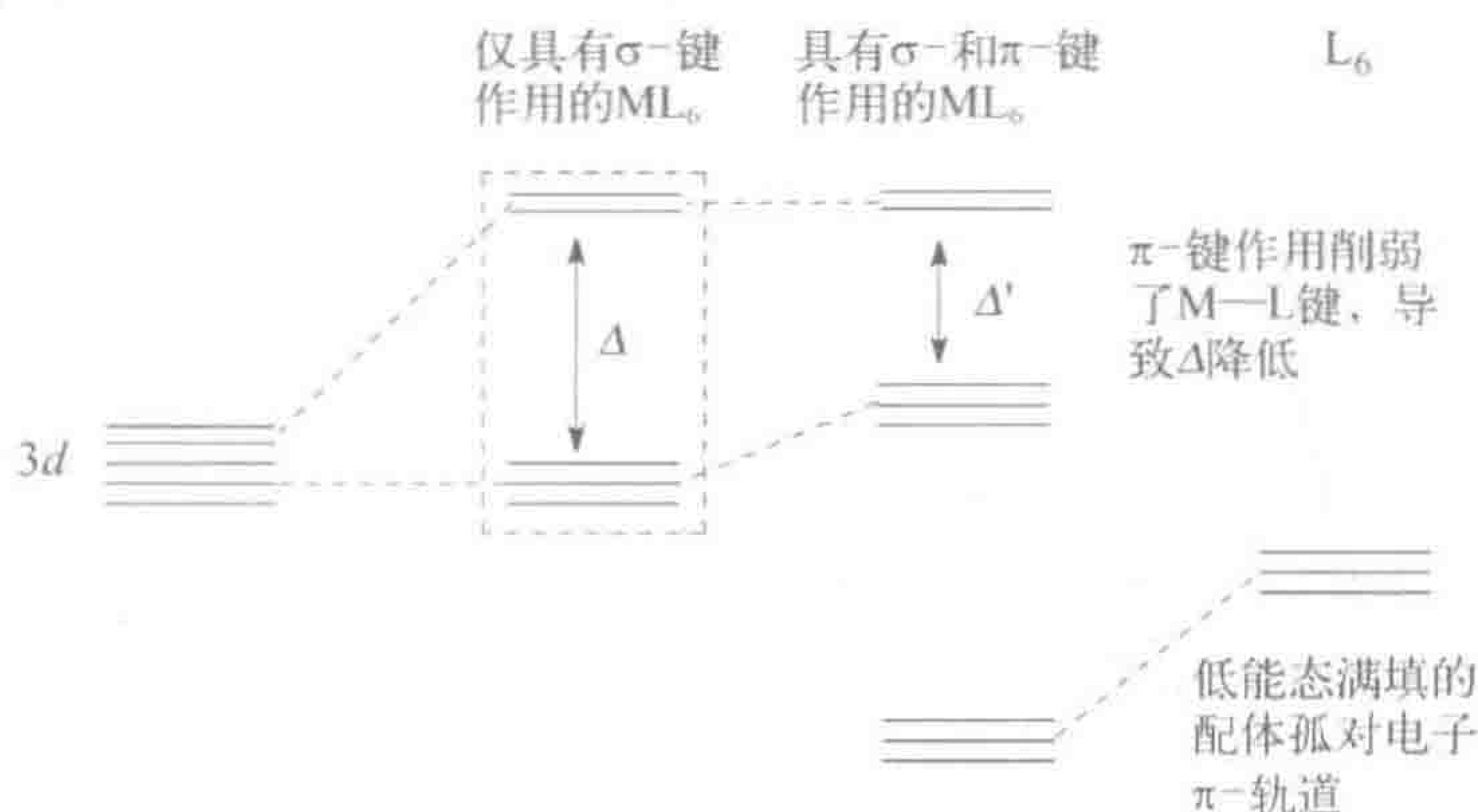


图 1.10 “打开”π-给电子配体和金属之间 π-键作用所产生的影响。右边为配体满填、相对稳定的孤对电子 π-轨道。它们使配合物的满填 d_π轨道变得不稳定，因此 Δ 值降低。对于 d^6 金属，这是两对孤对电子间的排斥作用，其中一对来自金属，另一对来自配体，这种作用不利于 M—L 成键。对于 d^0 金属，这一排斥作用不再存在，配体 L 的 π-孤对电子起到稳定作用，有利于 M—L 成键

与之呈鲜明对比的是，如果金属具有空的 d_π 轨道，如 d^0 金属离子 Ti^{4+}，π-给电子配体对金属 d_π 轨道的供电子作用导致形成更强的 M—L 键；因此 d^0 金属与该类型配体形成特别强的化学键，如 $W(OMe)_6$ 或 $[TiF_6]^{2-}$，两者均是偏好硬金属-硬配体组合的例子。

1.10 电中性

Linus Pauling(1901—1994)是 21 世纪化学领域的一位巨人，他提出了电中性原理(electroneutrality principle)，认为电子在极性共价分子中进行分布使得每个原子的电荷都几乎是中性的。实际上，这些电荷落于 +1～−1 内。非金属原子倾向于具有负电荷，N、O 或 F 的电荷接近 −1，而 Na 或 Al 的电荷接近 +1。这意味着能相互补偿电荷的元素之间成键最好，如 LiF 或 TiO_2；相比之下，具有中等电负性的元素倾向于互相成键，如 H_2、HgS 和 Au - Ag 合金。孤立的 Co^{3+} 远未达到电中性状态，因此倾向于与好的 π-给电子配体成键，如 Co_2O_3 中的 O^{2-} 或 Werner 配合物中的 NH_3。另一方面，孤立的 W(0)几乎是中性的，对于它的电负性而言过于富含电子，因此倾向于与净吸电子的配体结合，例如 CO 之类能通过 π-反馈作用接受电子的配体，这样金属能获得正电荷。

28

1.10.1 氧化态趋势

过渡金属的 d 轨道仅在金属为低氧化态时能完全用于反馈。因此尽管 d^6 构型的 Co(Ⅲ)具有满填的 d_π 轨道，但并不能用于形成反馈键——Co(Ⅲ)不能与 CO 成键。Co(Ⅲ)的高正电荷值使得其所有轨道紧缩，d_π 轨道能量很低，仅具有弱碱性。相应的，π-给电子配体如 F^- 和 RO^- 引起的排斥作用也较弱。

1.10.2 周期律

在周期表过渡金属序列，从左向右轨道的能量逐渐降低。每向右移一步，原子核增加一个质子，因此多一个正电荷用于稳定所有轨道。前过渡金属轨道更不稳定，更易失去电子，因而具有更强的电正性。轨道对质子数增加的敏感性顺序为 $d \sim s > p$，这是因为 s 轨道在原子核附近电子密度最大，质子数增加对它的稳定作用大于对在原子核处具有节面的 p 轨道。d 轨道由于具有较低的主量子数也得到稳定，如 Fe 价电子层的 $3d$ 与 $4s$ 和 $4p$ 轨道相比就是这种情况。过渡金属独特的性质是所有三类轨道都在价电子层，且具有相似的能量，因此对成键均产生重要贡献，仅仅当采取 sd^n 模型时忽略 $4p$ 轨道。例如金属羰基配合物中，第 4～8 族金属的配合物最稳定，因为 CO 需要反馈键才能与金属牢固结合，而后过渡金属的 d_π 轨道过于稳定而不能有效地进行反馈。电正性前过渡金属的金属有机化合物比后过渡金属的化合物具有更强的极性共价特征，更易被 O_2 氧化、发生水解反应，因此对空气更敏感。

d^0 和 d^2 构型金属如 Ti(Ⅳ)和 Ti(Ⅱ)具有非常显著的差异，d^0 构型的 Ti(Ⅳ)根本不能形成反馈键，而 d^2 构型的 Ti(Ⅱ)能形成非常强的反馈键；在前过渡金属中 d^2 构型最为常见，但 d 轨道因上述提及的原因而相对不稳定。d^0 Ti(Ⅳ)如 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 根本不与 CO 反应，而相应 d^2 Ti(Ⅱ)片段 $(C_5H_5)_2Ti$ 能形成很稳定的单羰基配合物 $(C_5H_5)_2Ti(CO)$，其具有低的红外振动频率 $\nu(CO)$，这说明形成了很强的反馈键。

29

最后，对于周期表 d 区任一族金属从第一周期到第二周期，由于额外增加的电子层，其外层价电子所受核的作用被进一步屏蔽。外层价电子更容易失去，因此较重的 d 区金属碱性更强、更易获得高氧化态。这一规律也适用于第三周期过渡金属，但由于用于构造镧系金属的 f 电子对外层价电子所受核作用的屏蔽小于 s、p 甚至 d 电子，从第二过渡系到第三过渡系产生的变化要小于从第一过渡系到第二过渡系。将 Na_2CrO_4、$KMnO_4$ 中强氧化性的 Cr(Ⅵ)和 Mn(Ⅶ)与它们稳定的第二、第三过渡系类似物 Na_2MoO_4、Na_2WO_4、$KReO_4$ 相比，后者属于弱氧化剂，说明其高氧化态稳定性增加。基于相同的原因，从第一过渡系到第二过渡系共价半径的增幅要大于从第二过渡系到第三过渡系。第三过渡系原子半径的反常现象称作镧系收缩。

具有过高正或负净离子电荷的单核离子配合物通常不能得到。可以分离得到的配合物大部分是中性的，净电荷是±1的配合物不常见，更高净离子电荷的配合物更稀少。

1.11 配体的类型

大部分配体属于Lewis碱，因此主要是中性或阴离子型的，很少是阳离子型的。阴离子配体，通常用X表示，可形成极性共价M—X键。除与金属形成σ-键外，还可能存在π-键作用，如1.9节所述这可能对与金属的成键有利或者不利。

中性配体，通常用L表示，其类型有孤对电子给体如：CO或：NH_3，π-电子给体如C_2H_4，以及σ-电子给体如H_2。第一类——Werner仅知道这一类——通过孤对电子成键。与之对比，π-电子给体通过向金属提供π-键电子成键，而σ-电子给体通过提供σ-键电子成键。σ-、π-电子给体的σ-、π-电子碱性相对较弱，单独与金属作用时仅能形成非常弱的M—L键。因此σ-、π-电子给体均需要金属的反馈作用以形成稳定的M—L键。尽管如此，当其他因素相同时，所形成键的强度按照孤对电子给体、π-电子给体到σ-电子给体的顺序降低。

30

对于π-电子给体乙烯，图1.11a显示了其C═C π-键轨道向金属d_σ轨道进行L向M给予电子的同时(箭头1)，如何发生金属d_π轨道向C═C π^*-反键轨道的反馈(箭头2)。对于σ-电子给体H_2，图1.1b显示了其H—H σ-键轨道向金属空d_σ轨道进行L向M给予电子的同时(箭头3)，如何发生金属d_π轨道向空H—H σ^*-反键轨道的反馈(箭头4)。正如我们总是提到的，形成反馈作用需要具有d^2或更高电子构型的、相对碱性的金属d_π电子，而这些通常存在于低氧化态的金属中。

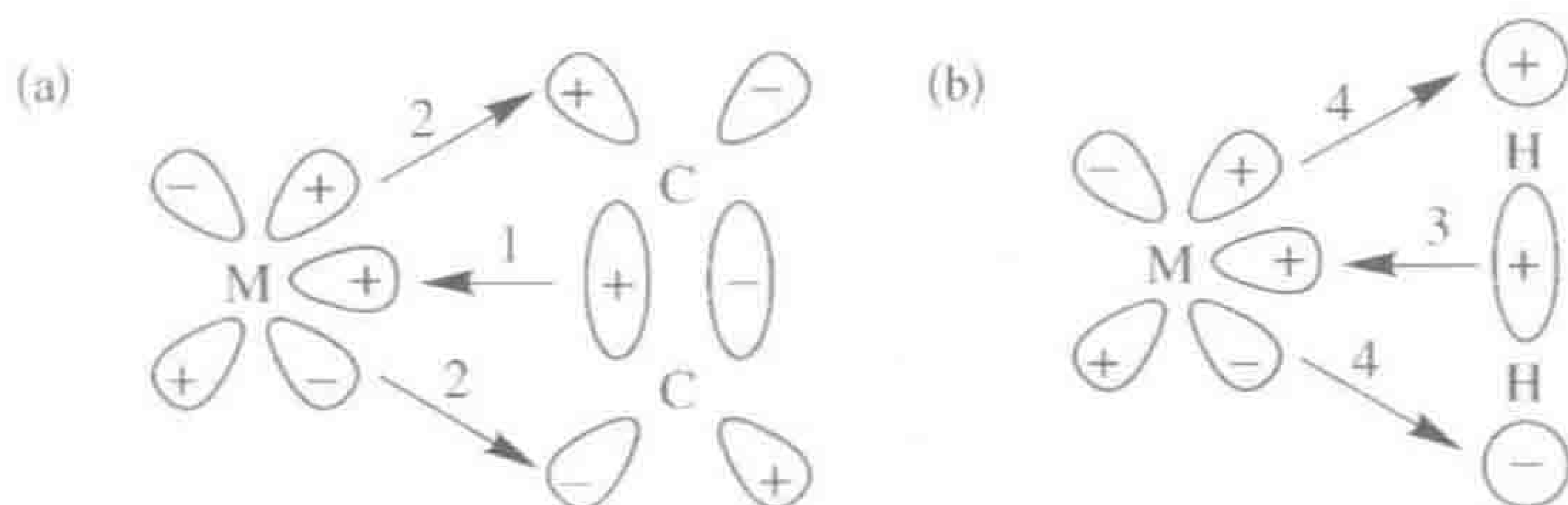


图1.11 (a) π-电子给体乙烯与金属的成键。箭头1表示满填的C═C π-键轨道向金属的空d_σ轨道给予电子；箭头2表示金属的满填d_π轨道向空C═C π^*-反键轨道反馈电子。(b) σ-电子给体H_2与金属的成键。箭头3表示满填的H—H σ-键轨道向金属的空d_σ轨道给予电子；箭头4表示金属的满填d_π轨道向空H—H σ^*-反键轨道反馈电子。图中仅显示了d_σ轨道四个叶瓣中的一个

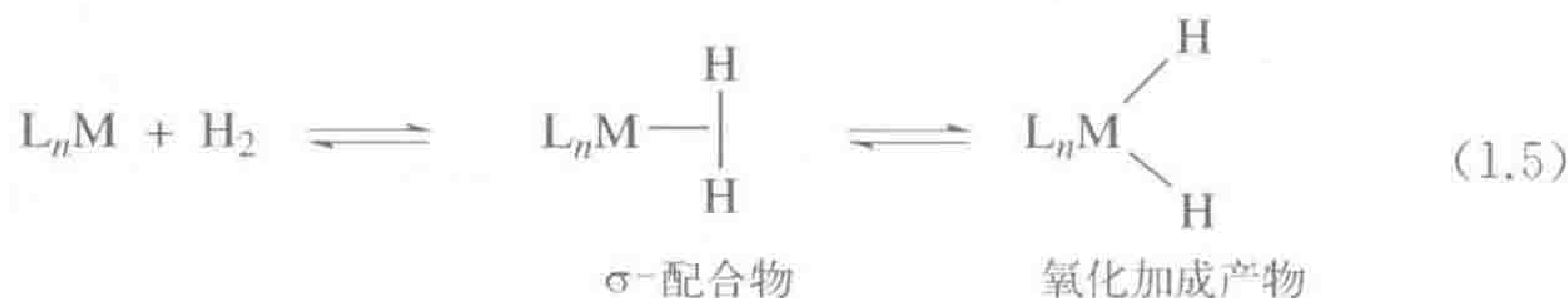
σ-和π-电子给体从侧面与金属成键，使得金属与配体两个相邻原子间产生短的键长。这种成键形式表示为η^2-C_2H_4或η^2-H_2，希腊字母η(读作eeta)表示配体的齿合度，即配体直接与金属成键的相邻配位原子的数目。对于σ-电子给体H_2[21]，形成M—L σ-键后导致H—H σ-键部分削弱，这是因为原来在自由H_2中用于束缚两个氢原子的电子现在离域到金属上，这种作用即2电子3中心键(2e, 3c)。由于σ^*是H—H键的反键轨道，向H—H σ^*的反馈进一步削弱了H—H σ-键，甚至能使之断裂。自由的H_2中，H—H键长为0.074 nm，但在分子氢配合物中，H—H键长处于0.082～0.15 nm。最终，H—H键断裂，形成二氢化物(式1.5)，这就是氧化加成反应(oxidative addition reaction，见第6章)。σ-配合物的形成可看作不完全的氧化加成反应，即仅实现了部分的加成。表1.2依据M—L σ-键和π-键的性质对常规配体进行了分类。σ-和π-电子给体作为配体时从侧面与金属键合，烷烃C—H键具有类似的行为[22]。

31

表1.2 配体的类型①

配　　体	强π-电子受体	弱π-成键	强π-电子给体
孤对电子给体	CO, PF_3, $CR_2$②	H^-③, PPh_3, Me^-, Cl^-	F^-, OR^-, NR_2^-
π-键电子对给体	C_2F_4, O_2	C_2H_4, RCH=O④	—
σ-键电子对给体	氧化加成⑤	R_3Si—H, H—H, R_3C—H	—
σ-和π-电子受体⑦	BF_3	BH_3, $CO_2$⑥	—

① 配体大致按照π-供给电子/接受电子的能力排列，电子受体优先。
② Fischer卡宾(第11章)。
③ 此类配体通常被看作阴离子而不是自由基。
④ 也能通过氧的孤对电子成键(式1.6)。
⑤ 当σ-电子给体与金属强成键时发生氧化加成反应(式1.5)。
⑥ 通过碳以η^1形式成键时。
⑦ 很罕见。



(1.5)

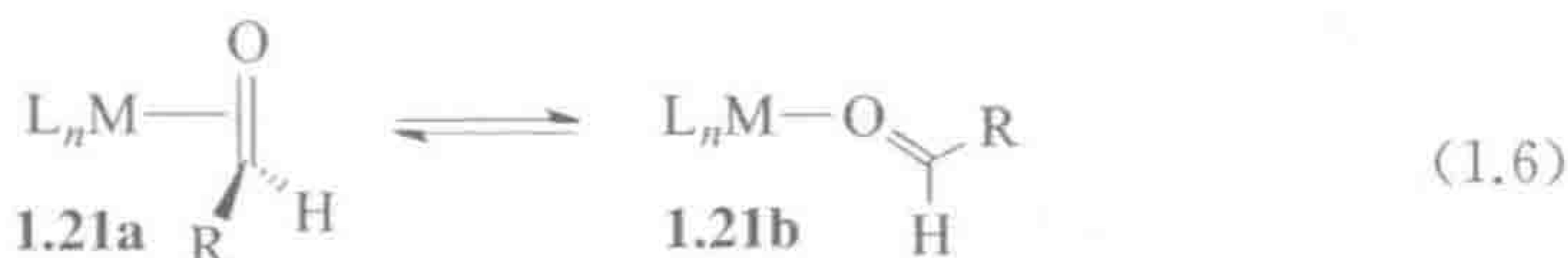
Lewis酸如BF_3通过接受金属提供的一对碱性电子也能成为配体(L_nM:→BF_3)，该情形下配体对金属的总价电子数没有贡献；BF_3也是一个强的π-电子受体，可接受金属d_π轨道向其σ^*-轨道的反馈，参见4.2节关于PF_3的讨论。

1.11.1 两可型配体

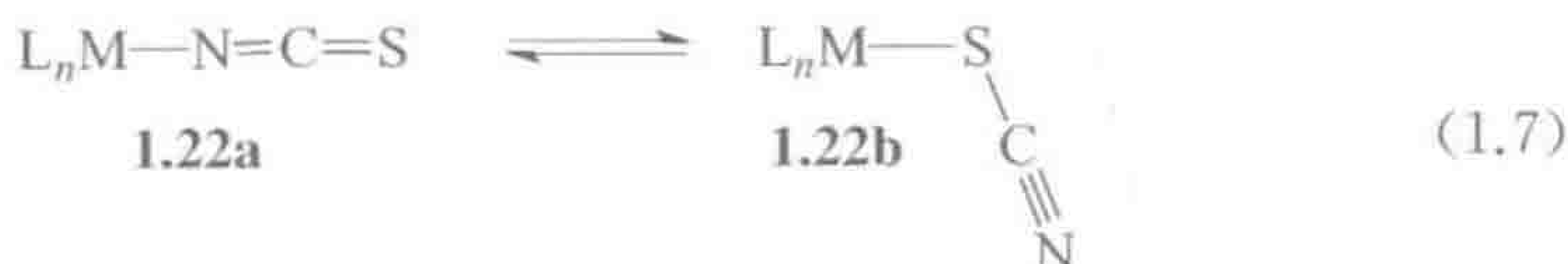
有时配体具有可变类型的电子对用于成键。例如，醛同时含有C=O π-键电子和氧孤对电子。作为π-电子给体时，醛像乙烯一样从侧面与金属成键(式1.6，**1.21a**)；但作为孤对电子给体时，它们则变成以端基形式与金属成键

(**1.21b**)。硫腈 SCN^-，能通过 N 以线型形式成键(式 1.7，**1.22a**)，或者通过 S 采取弯曲式与金属成键(**1.22b**)；在某些情况下，两种形式均能分离得到[23]。

32

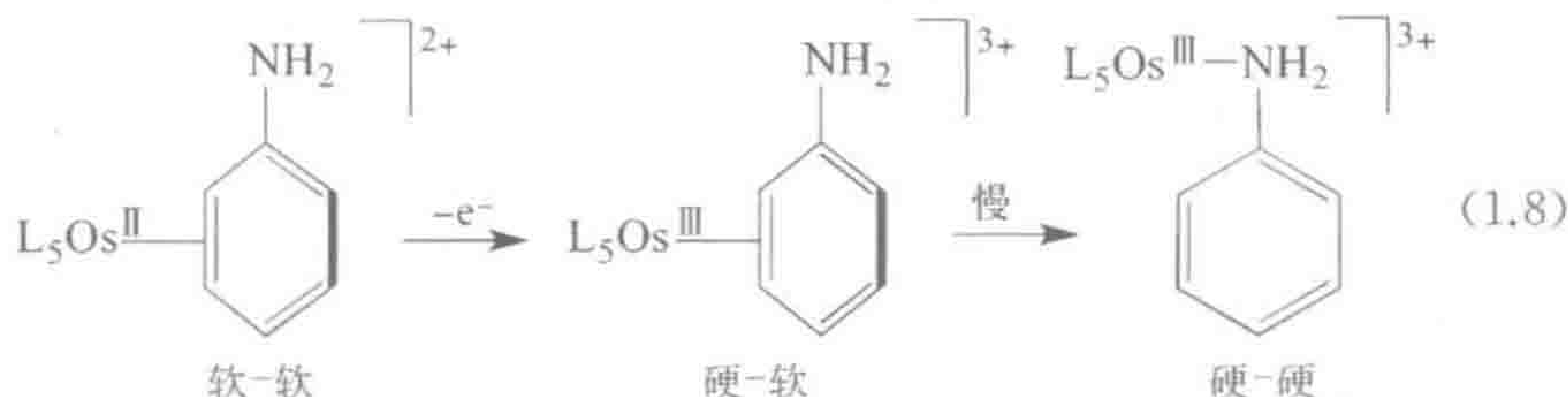


(1.6)



(1.7)

式 1.8 中，由于 Os(Ⅱ)很软而 NH_3 不是好的 π-电子受体，$\{(NH_3)_5Os^{II}\}^{2+}$ 片段成为很强的 π-电子给体①；π-碱性的 Os 因而优先与 π-电子受体性质的苯胺芳基 C═C 部分成键，而不是与 N 原子成键。将其氧化成 Os^{III} 后，由于额外的正电荷稳定了 *d* 轨道，π-给电子能力急剧下降，Os(Ⅲ)配合物缓慢重排成苯胺 N 与金属成键的形式[24]。这些说明了金属的电子性质是怎样通过改变配体以及氧化态而发生改变的；软的 Os(Ⅱ)与软的 C═C 成键，而硬的 Os(Ⅲ)与硬的芳氨基 Ar—NH_2 成键。



(1.8)

Re 是一种氧化态非常丰富的元素，图 1.12 列出了不同氧化态的 Re 的典型配体类型。低氧化态配合物由多个 π-电子受体 CO 稳定，中等程度氧化态

33

	OS	
d^0	7	Cp^*ReO_3
d^1	6	$ReOF_4$
d^2	5	Cp^*ReMe_4
d^3	4	$ReCl_4(PPh_3)_2$
d^4	3	Cp_2ReH
d^5	2	$[ReCl(CO)(PMePh_2)_4]^+$
d^6	1	$ReCl(CO)_3(PPh_3)_2$
d^7	0	$Re_2(CO)_{10}$
d^8	−1	$[Re(CO)_5]^-$
d^9	−2	
d^{10}	−3	$[Re(CO)_4]^{3-}$

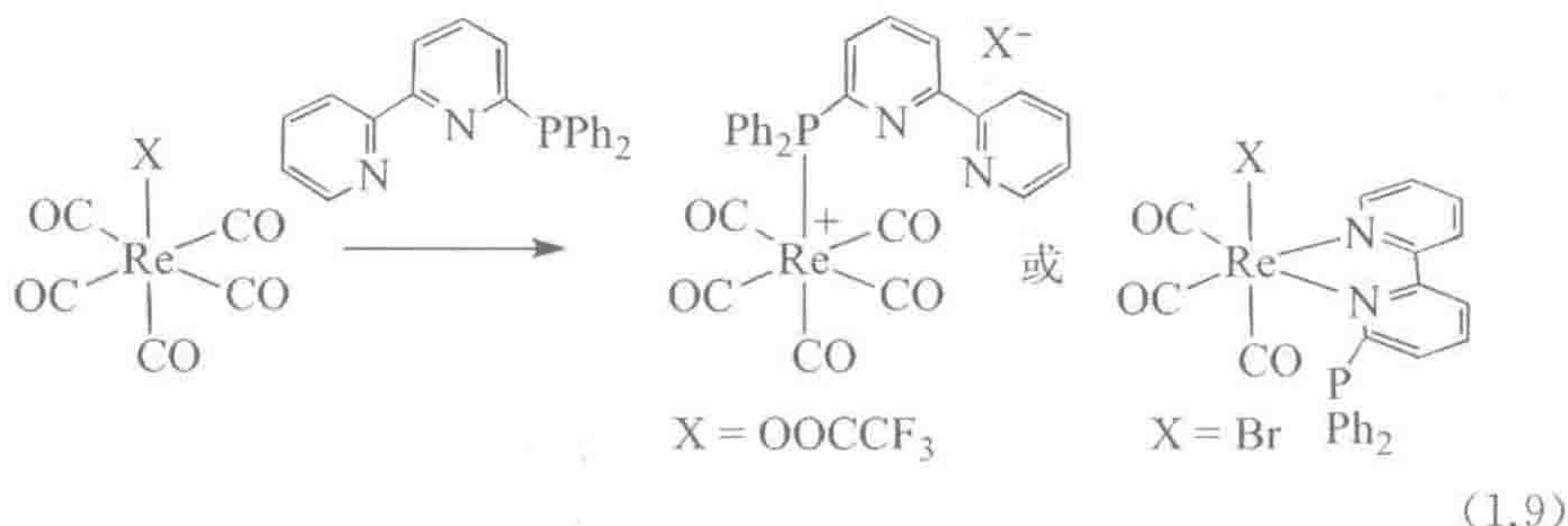
硬配体组
O, F
π-电子给体
Me, H
Cp, Cl
阴离子
中性
PR_3
π-电子受体
CO
软配体组

图 1.12 一些典型的 Re 配合物，其不同氧化态对应不同的配体类型：硬配体与金属高氧化态匹配，软配体与金属低氧化态匹配

① 译者补充：式 1.8，L=NH_3。

由较弱的π-电子受体膦配体稳定，高氧化态由σ-电子给体的阴离子配体如Me等稳定，更高的氧化态则由O或F等既是σ-电子给体也是π-电子给体的配体稳定。

式1.9中的联吡啶膦配体由于反应条件以及存在的阴离子的不同具有两种显著不同的成键模式[25]。



(1.9)

1.11.2　演员与观众配体

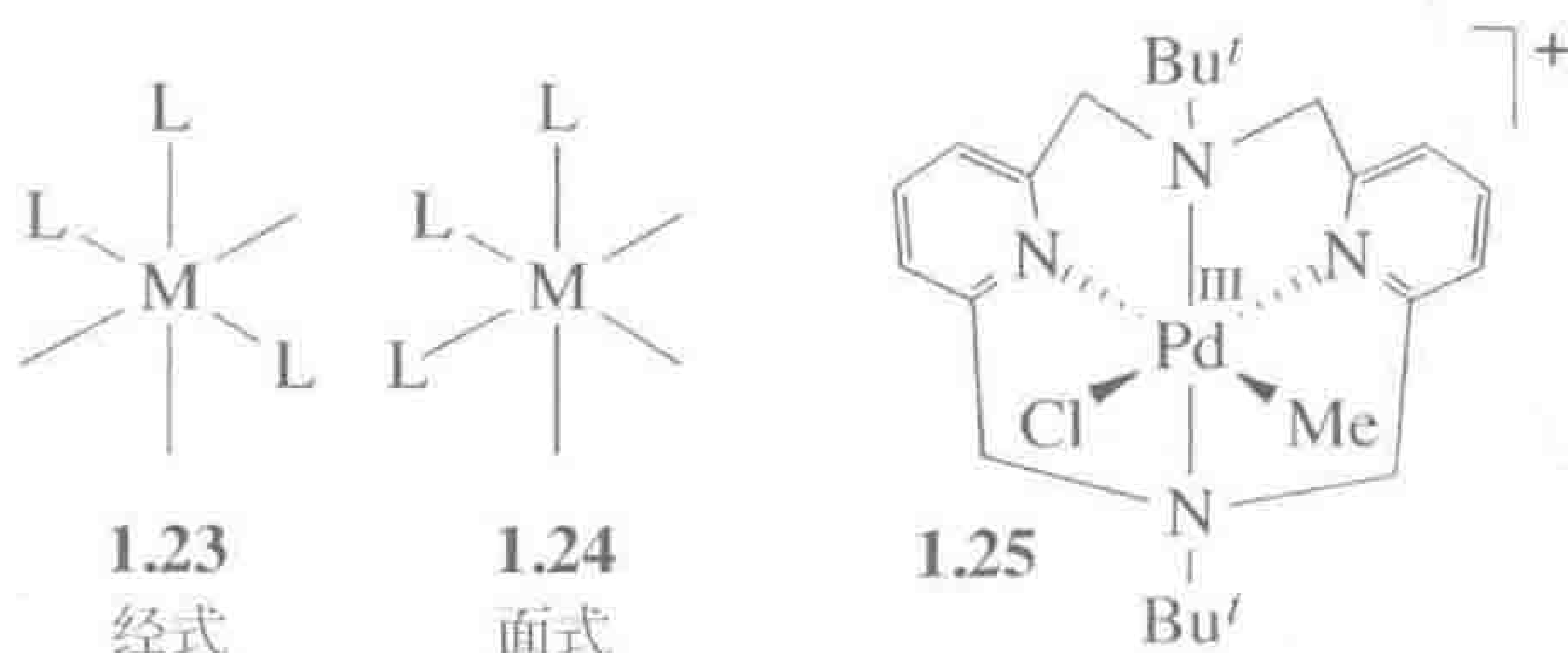
“演员”配体(actor ligand)缔合、解离或以某种形式进行反应。它们在催化反应中显得尤为重要，与金属结合并参与到反应中生成产物分子。例如在氢化反应中，H_2和乙烯能与金属缔合得到$[L_nMH_2(C_2H_4)]$中间体，经过一个反应循环(第9.3节)释放出氢化产物C_2H_6。

“观众”配体(spectator ligand)在化学转化中保持不变，但能通过调节金属的性质来增强所希望的反应特性，从而在反应中起到重要作用。例如，在$[CpFe(CO)_2X]$和$[CpFe(CO)_2L]^+$(Cp=环戊二烯基；X=阴离子；L=中性配体)的大量化学反应中，$[CpFe(CO)_2]$片段始终保持不变。观众配体赋予溶解性，稳定Fe(Ⅱ)，影响配合物的电子和立体性质。选择合适的“观众”配体以诱发所期望的反应性可以说是一门艺术。配体上一个很小的变化能完全改变化学反应性。例如，PPh_3是一个特别有用的配体，然而类似的NPh_3、$BiPh_3$以及$P(C_6F_5)_3$却没有什么用处。硬的N-给体NPh_3与PPh_3相比存在显著区别；而$BiPh_3$中的Bi—Ph键很容易断裂，使得$BiPh_3$不是一个可靠的配体；$P(C_6F_5)_3$中C_6F_5取代基的吸电子作用使P上的孤对电子完全失活。

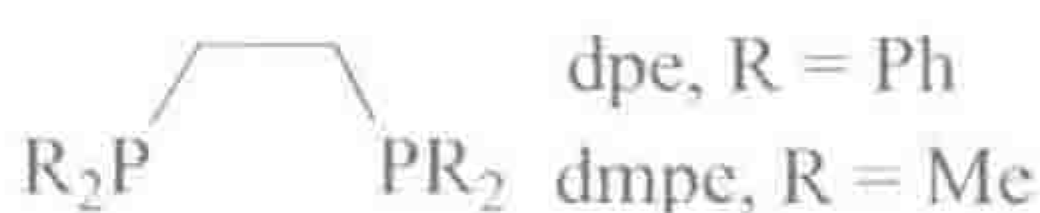
立体位阻大小决定了一个给定d区金属的配合物ML_n中能围绕金属的配体最大数目n。典型的n值取决于配体的大小：H，9；CO，7；PMe_3，6；PPh_3，4；$P(C_6H_{11})_3$，2，并只能处于反位；个别配体立体位阻很大，则$n=1$，例如X-Phos(**4.11**)。当一个金属具有m个配位点，而一个大的“观众”配体仅能占据n个配位点，那么$m-n$个配位点对于小位阻的“演员”配体仍然开放。多齿观众配体具有以特定模式和几何构型排列的n个配位原子，使得剩余$m-n$个可用的配位点只能采取与之互补的几何构型。图1.13列出了小部分该类型的配体。三齿配体与八面体金属中心配位时可采取经式结构

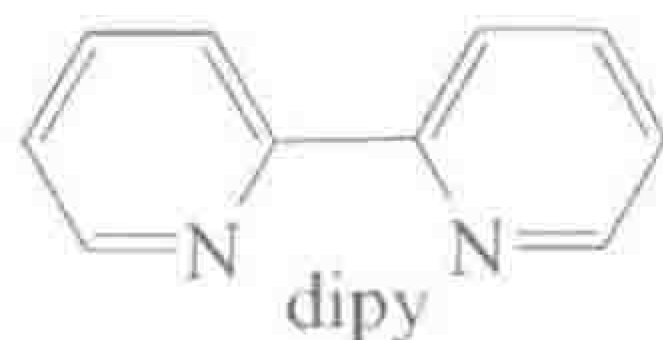
34

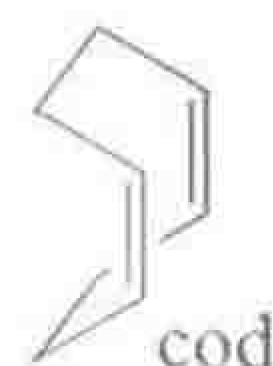
(meridional, *mer*)**1.23** 或面式结构(facial, *fac*)**1.24**;或有时两种结构都有。以经式、三齿模式键合的配体称作钳型配体(pincer)。这些配体不仅具有有利的螯合效应,它们也使我们可以控制八面体中三个配位点的成键,留出三个经式配位点用于与试剂反应。



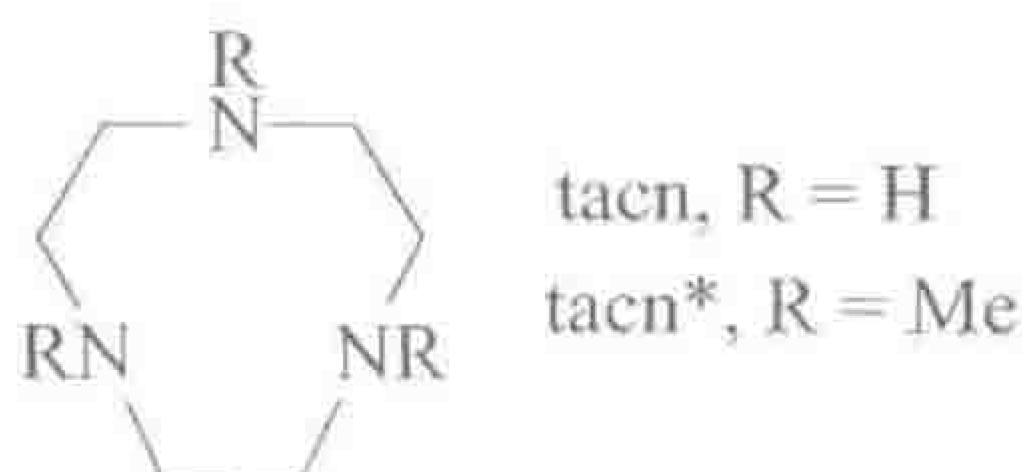
螯合型,二齿,顺式(*cis*)

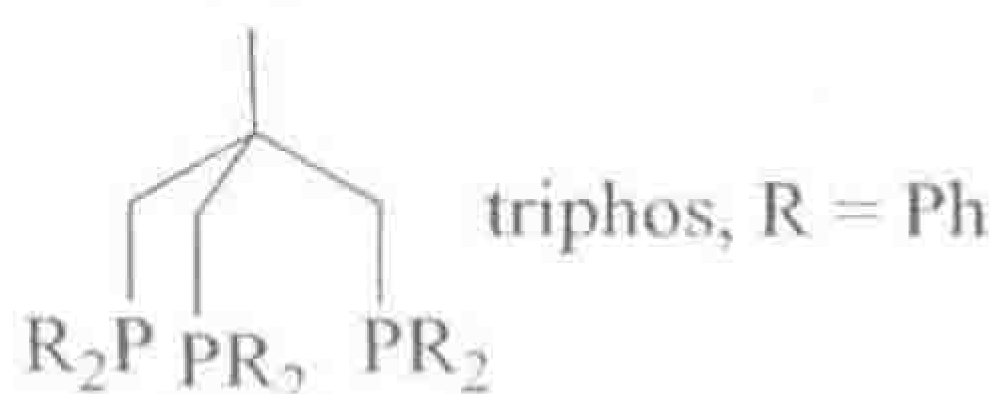




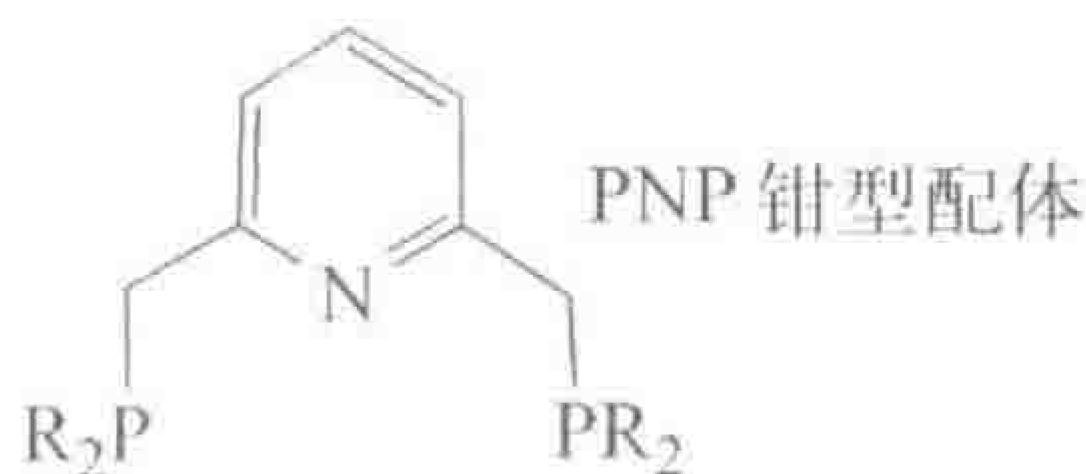


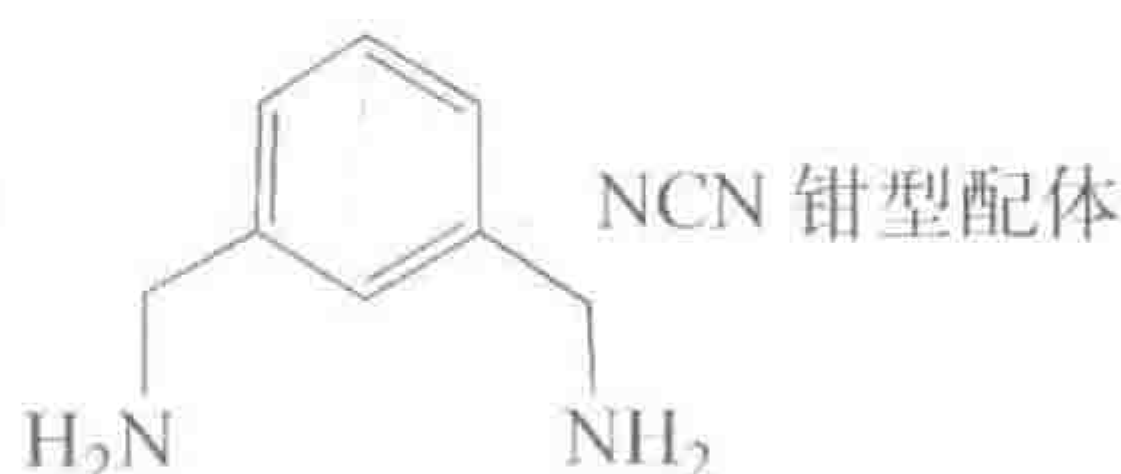
三脚架型,三齿,面式(*fac*)



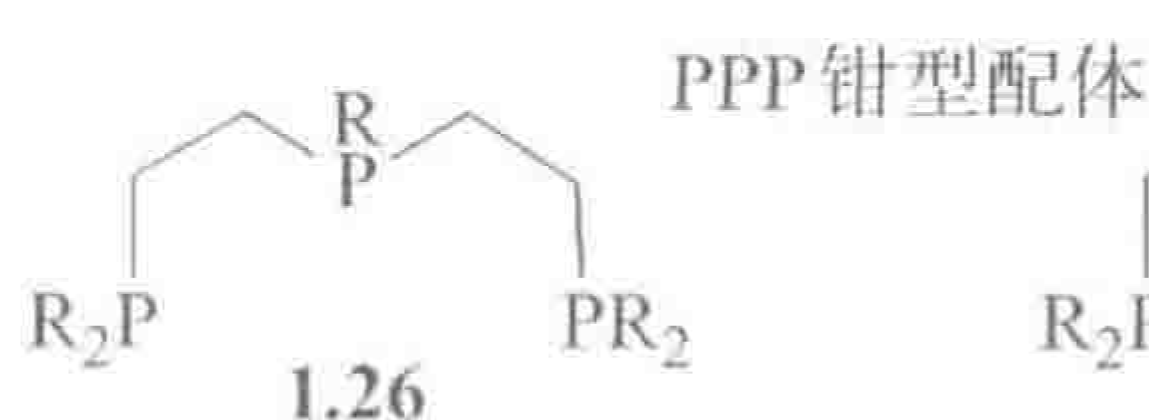


钳型,三齿,经式(*mer*)





PPP 钳型配体



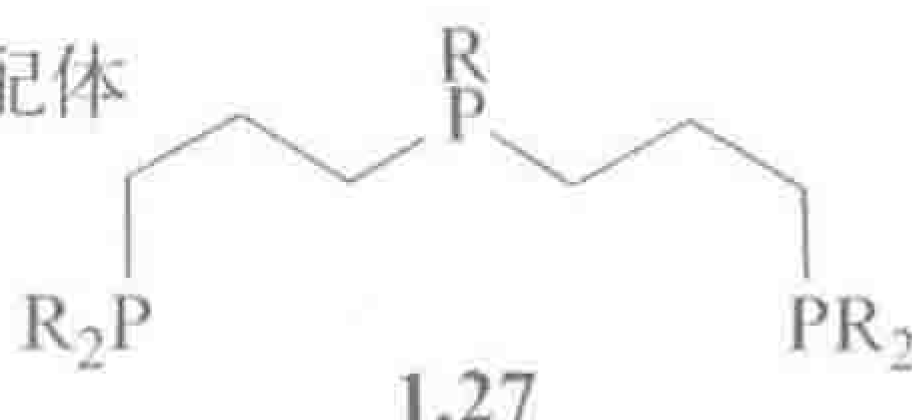
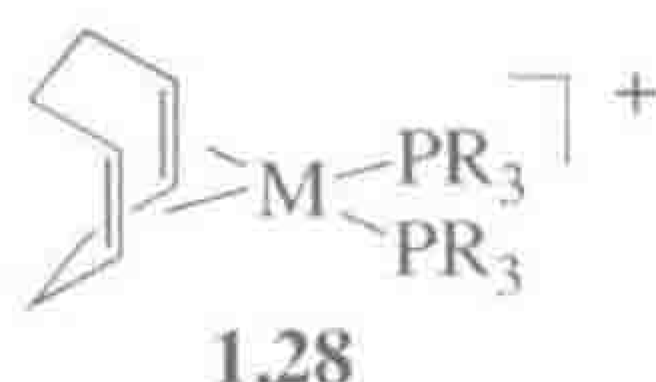


图 1.13 一些不同键合倾向的常见配体

四齿配体也是非常有用的配体,例如在 **1.25** 中用以稳定罕见的 Pd(Ⅲ)氧化态[26]。配体的选择是一门艺术,因为微妙的立体电子效应至今仍未得到完全了解,但却在反应中起着重要的作用。配体 **1.26** 和 **1.27**(图 1.13)尽管看上去很类似,但相应配合物的性质却显著不同,这可能是 **1.27** 中的三碳桥联更具灵活性所导致的。

"演员"配体可能允许我们分离得到稳定的物质作为高活性物种的前体化

合物，这些高活性物种仅在“演员”配体脱离后才形成，要么太活泼而难以分离得到，要么根本难以获得。一个经典的例子就是[(cod)M(PR_3)$_2$]$^+$氢化催化剂 **1.28** 中与 Rh(Ⅰ)或 Ir(Ⅰ)螯合成键的配体 1,5-环辛二烯(cod)。在氢气气氛下，cod 被氢化得到环辛烷，产生[M(PR_3)$_2$]$^+$作为活性催化剂。Cp*是可靠的“观众”配体，除非在强氧化条件下才会发生降解而成为“演员”配体。例如，Cp*Ir(dipy)Cl 中的 Cp*配体能被 Ce(Ⅳ)或 IO_4^- 氧化除去而得到能氧化水或者 C—H 键的均相配位催化剂[27]。类似的，[Cp*Ir(OH_2)$_3$]SO_4 中的 Cp*在电化学氧化下发生氧化降解得到沉积在电极上的多相水氧化催化剂[28]。



1.28

1.11.3 多功能配体[29]

这类更精致的配体目前越来越多。除了单纯与金属键合这一功能，也可以包含大量的其他功能。一些配体可逆地键合质子，从而改变给电子性；一些含有用于分子识别的氢键。有时，配合物可以被氧化或还原，但得到的基团是以配体为中心的，而金属的氧化态没有发生变化。

1.11.4 金属有机化合物与配位化合物

最初，分子中存在 M—C 键是金属有机化合物的标志，缺乏 M—C 键则属于配位化合物，并引入了金属和配体给电子原子之间的电负性差异(Δ_{EN})这一概念。金属有机化合物的 M—L 键，例如 M—CH_3，具有较低的 Δ_{EN}，因此共价性要强于具有较高 Δ_{EN} 以及离子特征的配位化合物中的键，如 M—N 或 M—O。现在混合型的配体越来越常见，使得这种明显的区分变得没有太大用处。诸如 H、SiR_3 或 PR_3 之类的配体目前也被认为是金属有机的，因为相应的 Δ_{EN} 较低且以共价性为主导。在催化这一重要的子领域，配位化合物已被证明与金属有机化合物一样重要。Wilkinson 催化剂[RhCl(PR_3)$_3$]，是该领域历史上最重要的催化剂之一(第 9 章)，M—C 键仅在催化循环形成的中间体中存在。类似的，在 C—H 键活化中(12.4 节)，许多涉及的催化剂都是配位化合物，但通过形成金属有机中间体进行催化(如[ReH_7(PPh_3)$_2$]或 K_2[$PtCl_4$])。越来越多的例子说明，在 C—H 键活化的金属端氧化机理中(the metal oxo mechanism)(第 12.4 节和 14.7 节)，甚至在反应中间体中都不存在 M—C 键。今天，对金属有机/配位进行严格区分正在失去它的重要性。这里我们虽然仍强调传统的金属有机化合物，但有时也会坚定地跨越至配位化学领域，特别是在第 14～16 章。

- 具有高反位效应的配体例如 H 或 CO 使处于其反位的配体变得不稳定。
- 在晶体场理论中(1.6 节),d 轨道分裂能Δ 以及电子在轨道中的排布方式决定了配合物的性质。
- 硬配体,如 NH_3,含有第一周期配位原子、没有多重键;软配体,如 PR_3 或 CO,含有第二周期配位原子或具有多重键。
- 配体用它们的 HOMO 轨道提供电子,用 LUMO 轨道接受电子。配位场理论(1.7 节)指出 d_σ轨道是 M—L 的反键轨道。
- M—L π-键作用显著影响Δ 值,从而使 M—L 键增强(图 1.8、图 1.9 和图 1.10)。
- 配体能利用孤对电子、π-键电子对或 σ-键电子对与金属成键(表 1.2)。
- 八面体 d^3 和 d^6 构型是配位惰性的,配体较难解离。

参考文献①

37

1. R. A. Sheldon, *Chem. Comm.*, 2008, 3352; P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 301, 2010.
2. C. Bolm, *Org. Lett.*, **14**, 2926, 2012.
3. H. -F. Chen, C. Wu, M. -C. Kuo, M. E. Thompson, and K. -T. Wong, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9556, 2012.
4. P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, and C. P. Berlinguette, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1438, 2012.
5. G. Jaouen and N. Metzler-Nolte (eds.), *Medical Organometallic Chemistry*, Springer, New York, 2010.
6. G. M. Whitesides and J. Deutch, *Nature*, **469**, 21, 2011.
7. S. A. Marcott, J. D. Shakun, P. U. Clark, and A. C. Mix, *Science*, **339**, 1198, 2013.
8. R. H. Crabtree, *Organometallics*, **30**, 17, 2011.
9. M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *Science*, **333**, **863**, 2011; J. D. Blakemore, N. D. Schley, G. Olack, C. D. Incarvito, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *Chem. Sci.*, **2**, 94, 2011.
10. P. J. Chirik and K. Wieghardt, *Science*, **327**, 794, 2010.
11. K. -H. Ernst, F. R. W. P. Wild, O. Blacque, and H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10780, 2011; E. C. Constable and C. E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1429, 2013.
12. N. Selander and K. J. Szabo, *Chem. Rev.*, **111**, 2048, 2011.
13. W. A. Nugent, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2, 2012.
14. J. Goodman, V. V. Grushin, R. B. Larichev, S. A. Macgregor, W. J. Marshall, and D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4236, 2009.

① 参考文献沿用原著格式。

15. L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 1152, 2006.
16. H. Bolvin *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2221.
17. F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and Bonding*, Cambridge University Press, New York 2005; G. Frenking and N. Fröhlich, *Chem. Rev.*, **100**, 717, 2000.
18. B. E. Bursten, J. C. Green, N. Kaltsoyannis, M. A. MacDonald, K. H. Sze, and J. S. Tse, *Inorg. Chem.*, **33**, 5086, 1994.
19. V. Jonas, C. Boehme, and G. Frenking, *Inorg. Chem.*, **35**, 2097, 1996.
20. X. Solans-Monfort, C. Coperet, and O. Eisenstein, *Organometallics*, **31**, 6812, 2012.
21. G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, 2001.
22. A. J. Cowan and M. W. George, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2504, 2008.
23. T. Brewster, W. Ding, N. D. Schley, N. Hazari, V. Batista, and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **50**, 11938, 2011.
24. H. Taube, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 651, 1991.
25. N. M. West, J. A. Labinger, and J. E. Bercaw, *Organometallics*, **30**, 2690, 2011.
26. J. R. Khusnutdinova, N. P. Rath, and L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7303, 2010.
27. U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. Richens, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10837, 2013.
28. J. D. Blakemore, N. D. Schley, G. Olack, C. D. Incarvito, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *Chem. Sci*, **2**, 94, 2011.
29. R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **35**, 18, 2011.

38

思 考 题

1.1 你认为最经验为 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 的配合物有多少异构体?

1.2 Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cr(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)的六水合物，分别具有何种 d^n 电子构型? 磁性(顺磁性和反磁性)如何?

1.3 为什么 $R_2PCH_2CH_2PR_2$ 是比 $R_2PCH_2PR_2$ 好得多的螯合配体? 为什么对于 Co^{3+} 来说，H_2O 是一个比 NH_3 更弱场的配体?

1.4 怎样设计配合物 *trans*-[$PtCl_2(NH_3)(tu)$](*trans* 是指两个一样的配体，这里是 Cl，处于反位)的合成路线? 已知反位效应 tu>Cl>NH_3[tu=$(H_2N)_2CS$，通过 S 与金属成键]。

1.5 推测 $MeTiCl_3$ 和 $(CO)_5W(thf)$ 分别与 NMe_3、PMe_3 和 CO 反应的活性顺序。

1.6 不利用 X-射线单晶衍射，怎样判断一个纯的镍(Ⅱ)配合物具有平面正方形构型还是四面体构型?

1.7 如果有一系列不同的膦配体 PR_3 以及大量的 $(CO)_5W(thf)$ 可用于合成一系列 $(CO)_5W(PR_3)$ 配合物。怎样估计不同膦配体 PR_3 的给电子能力顺序?

1.8 元素周期表第 10 族右侧金属的羰基化合物其稳定性显著下降，如 Cu 配合物仅与

CO形成弱的键，为什么？Cu的哪种常见氧化态与CO的成键作用最强？

1.9 低氧化态的金属配合物通常是空气敏感的(例如它们与空气中的氧气反应)，但很少对水敏感，为什么？

1.10 $MnCp_2$是高自旋的，而$Mn(Cp^*)_2$($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$)是低自旋的，两者中金属的未成对电子数各是多少？哪个配体形成更强的配位场？

1.11 为什么配体**1.18**① 以蛤壳的形式与金属成键，使Me和Cl处于顺式，而不采取共平面的成键方式使Me和Cl处于反式？

1.12 针对本章的内容设计一个问题，并提供答案。对于后续章节也这样做是非常有益的，它能帮助你思考相关问题的主题和内容，从而指导你的学习和考试。

---

① 译者注：原著错误，根据上下文应为**1.25**。

第 2 章
了解金属有机化合物

现在我们来了解 18 电子规则[1]以及用于计算金属价电子总数的离子和共价成键模型。之后我们将考察配体与金属的成键方式，它们能显著影响配体的化学性质，而这一影响正是金属有机化学的核心。

2.1 18 电子规则

正如有机化合物遵循八隅体规则或者八电子规则，典型金属有机化合物趋于遵循 18 电子规则。这也是我们所熟知的惰性气体规则或有效原子序数(Effective Atomic Number，EAN)规则，因为在 18e 的配合物中金属获得了惰性气体构型——例如，在 Werner 配合物中，Co 具有与 Kr 相同的有效原子序数，表明它与稀有气体具有相同的电子数。我们将首先讨论共价模型，该模型特别适用于计算以共价键为主的化合物(如大部分金属有机化合物)的电子数。

2.1.1 共价电子数计算模型

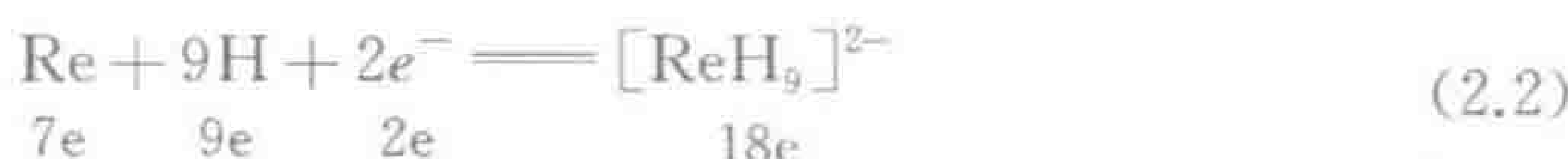
为了说明如何计算由中性原子组成的化合物的价电子数，我们先将该方法用于 CH_4，其遵循更简单的八隅体规则(式 2.1)。



$$\underset{4e}{C} + \underset{4e}{4H} \longrightarrow \underset{8e}{CH_4} \qquad (2.1)$$

碳原子遵守八隅体规则，其价电子层包括 1 个 $2s$ 和 3 个 $2p$ 轨道，8 个电子填满所有 4 个轨道。

许多过渡金属化合物遵守的 18 电子规则，是在配位场模型的基础上考虑存在 9 个轨道，即 5 个 d 轨道、3 个 p 轨道以及 1 个 s 轨道进行调整而得。式 2.2 列出了一个简单的 18e 的例子。



$$\underset{7e}{Re} + \underset{9e}{9H} + \underset{2e}{2e^-} \longrightarrow \underset{18e}{[ReH_9]^{2-}} \qquad (2.2)$$

这里除了考虑 9 个配体，还需要考虑净电荷 2-。2-电荷所加上的两个电子来自于抗衡离子(如，$2Na \Rightarrow 2Na^+ + 2e^-$)。其他阴离子配体 X 如 CH_3^-、Cl^- 和 $C_6H_5^-$ 也可提供 1 个电子给金属用于形成共价键。

中性配体 L 如 NH_3，向金属提供 2 个孤对电子用于成键(式 2.3)。



$$\underset{9e}{Co} + \underset{12e}{6NH_3} - \underset{-3e}{3e^-} = \underset{18e}{[Co(NH_3)_6]^{3+}} \tag{2.3}$$

这里净离子电荷 3+需要从计算总数中扣除；这些电子被转移到阴离子上(如，$1.5Cl_2 + 3e \Rightarrow 3Cl^-$)。

表 2.1 列出了第一过渡系大部分金属的羰基化合物是如何遵循 18e 规则的。每个金属提供与其族数相同的电子数，每个 CO 贡献其孤对电子的 2e；π-反馈键(1.9 节)对金属的价电子数计算没有影响。自由原子状态时，用于形成反馈键的电子已经存在于 d_π轨道中；在配合物中，这些电子仍然存在，只是离域到金属和配体上。

表 2.1　第一过渡系金属羰基化合物

$V(CO)_6$	17e；顺磁性
$[V(CO)_6]^-$	18e
$Cr(CO)_6$	八面体；18e
$(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$	M—M 键向每个金属贡献 1e，所有羰基都是末端羰基；18e
$Fe(CO)_5$	三角双锥；18e
$(CO)_3Co(\mu-CO)_2Co(CO)_3$	μ-CO 桥向每个金属贡献 1e，与 M—M 键相似；18e
$Ni(CO)_4$	四面体；18e

42

如果金属含有奇数个电子，仅仅通过添加 2e 的配体如 CO，将始终无法达到 18e 结构。对此，每种羰基化合物采取了不同的解决方法。尽管仅具有 17e，$V(CO)_6$仍是稳定的，但很容易被还原成 18e 的$[V(CO)_6]^-$阴离子。17e 的反应瞬态 $Mn(CO)_5$ 无法分离得到，但易发生二聚形成稳定的 18e 二聚体——作为一个五配位的单核结构，$Mn(CO)_5$ 比 $V(CO)_6$具有更多的空间用于形成 M—M 键。形成二聚体使得每个金属都达到惰性气体构型，这是因为每个金属片段的未成对电子通过形成 M—M 键在两者间共享，类似于 7e 的甲基自由基通过二聚得到 8e 的化合物乙烷。17e 的活泼物种 $Co(CO)_4$也发生二聚形成 M—M 键，但同时有一对 CO 成为桥基连接两个金属中心。CO 无论是端基或桥基，价电子数没有变化，对金属簇合物而言在两种情况下 CO 均为 2e 配体。在传统的模型中，类似于酮的 μ-CO 向每个金属贡献 1e，因此仍然需要 M—M 键来达到 18e。偶数电子的金属不用形成 M—M 键即能达到 18e，在每种情况下只要键合足够数量的 CO 就可以了。

2.1.2　离子电子数计算模型

由于经典 Werner 配合物更偏向离子性的成键，在 20 世纪早期人们就已发展了基于离子模型的计算方法。基于任一种模型得到的最终电子数、d^n构

型以及氧化态对于同一个配合物而言总是一样的——仅仅计算方法不同。研究者们经常使用这种或另一种模型而不加以说明，因此我们需要从上下文来判断他们所采用的方法。中性 L 配体不会引起疑问，因为在两种模型中它们总是 2e 给体，但是 M—X 键需要区别对待。在离子模型中，每个 M—X 键被看作由 M^+ 和 X^- 离子构成的。让我们回到有机化合物的例子，不论从原子出发采用共价模型计算 8e 的 CCl_4（式 2.4），还是从离子出发采用离子模型（式 2.5），我们得到了相同的结果。



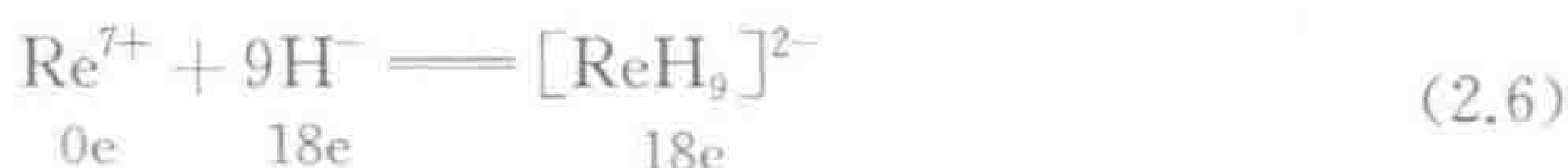
$$\underset{4e}{C} + \underset{4e}{4Cl} = \underset{8e}{CCl_4} \quad (2.4)$$



$$\underset{0e}{C^{4+}} + \underset{8e}{4Cl^-} = \underset{8e}{CCl_4} \quad (2.5)$$

43

对式 2.2 中的例子采用离子模型得到了式 2.6 所示的结果。本书中我们将采用共价模型，但我们需要同时熟悉这两种模型。



$$\underset{0e}{Re^{7+}} + \underset{18e}{9H^-} = \underset{18e}{[ReH_9]^{2-}} \quad (2.6)$$

2.1.3 常用配体的电子数和齿合度

表 2.2 列出了一些常用配体以及它们在两种模型中的电子数。中性配体 L，无论是孤对电子给体（如 CO 或 NH_3），π-键电子给体（如 C_2H_4），或者 σ-键电子给体（如 H_2），在任一种模型中都是 2e 配体。阴离子配体 X，如 H、Cl 或 Me，在共价模型中都是 1e 的 X 原子或基团，而在离子模型中都是 2e 的 X^- 离子。在共价模型中，一个 1e 的 X・自由基与中性的金属原子成键；在离子模型中，一个 2e 的 X^- 阴离子与一个 M^+ 阳离子成键。Parkin[1] 和 Green[2] 进一步拓展了这一命名法，使更为复杂的配体也得以分类。例如，苯（**2.1**）可看作三个 C═C 配体的组合，因此是 L_3。类似的，η^3-烯丙基 CH_2═CH—CH_2^-，是一个 C═C 基团和一个烷基 RCH_2^- 的 LX 组合。烯丙基可以用结构 **2.2** 和 **2.3** 表示，或者如 **2.4** 用离域的形式表示。这时，配体的齿合度即与金属键合的连续的配体原子数是 3，因此 **2.5** 是二（η^3-烯丙基）镍或[$Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$]。η^3-烯丙基，有时也称作 π-烯丙基，正如其 LX 命名所建议的，在共价模型中是 3e 配体，在离子模型中是 4e 的。使用 LX 表示法的好处在于，对遵从共价模型的人它等同于一个 3e 中性配体，而离子模型的热爱者则把它翻译成一个 4e 的阴离子配体。在一些场合，用希腊字母 κ（kappa）而不是 η 来描述配体上非连续的原子与金属键合，如表示螯合的 κ^2-醋酸根，或者为了特意指出配位原子时，如 SCN-κ-*N* 与 SCN-κ-*S*。详细的命名规则可参考具体资料[3]。

44

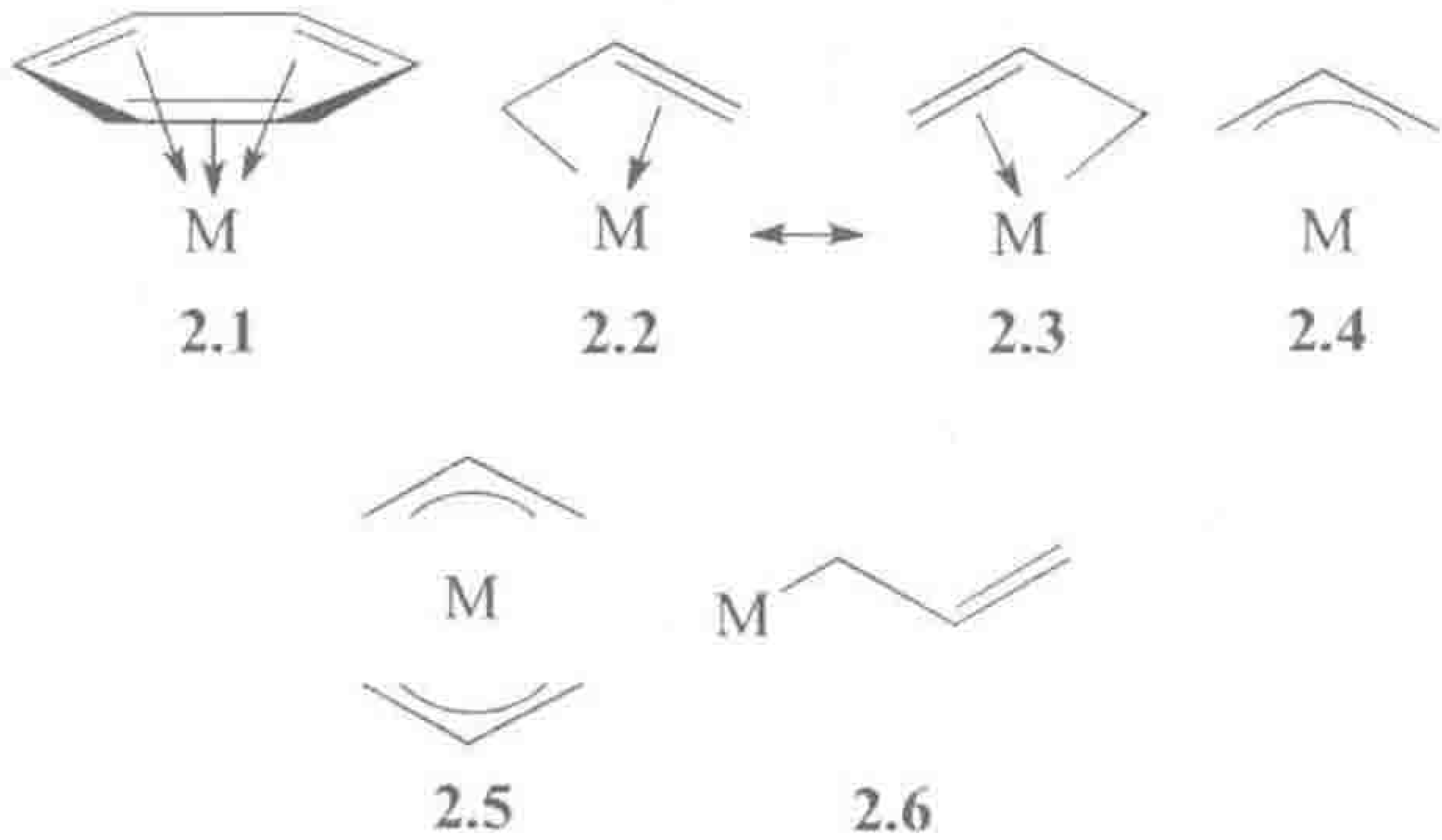
表 2.2　常见配体及其电子数

配　　体	类　型	共价模型	离子模型
Me, Cl, Ph, H, η^1-烯丙基,NO(弯曲型)①	X	1e	2e
孤对电子给体：CO, NH_3, PPh_3	L	2e	2e
π-键电子给体：C_2H_4	L	2e	2e
σ-键电子给体：H_2	L	2e	2e
M—Cl(桥基)	L	2e	2e
η^3-烯丙基,κ^2-乙酰氧基	LX	3e	4e
NO(线型)①		3e	2e①
η^4-丁二烯	$L_2$②	4e	4e
=O(端氧基)	$X_2$③	2e	4e
η^5-Cp	L_2X	5e	6e
η^6-苯	L_3	6e	6e

① 在离子模型中,线型 NO 可看作 NO^+,弯曲型 NO 可看作 NO^-,见第 4.1 节。
② 有时采取 LX_2结构,也可计算得到相同的电子数。
③ 在某些情况下,端氧上的孤对电子也与金属成键,使之成为一个 LX_2 配体(4e,共价模型;6e,离子模型)。

烯丙基也能通过一个碳(**2.6**)以 η^1-烯丙基或 σ-烯丙基的形式键合。这种情况下,它是一个 X 配体,像甲基一样,因此在共价模型中是 1e 配体,在离子模型中是 2e 配体。

表 2.3 列出了一些价电子数计算的例子。注意在共价模型中 **2.7**、**2.8**、**2.9**、**2.10**、**2.11** 和 **2.12** 被分解成原子和自由基,在离子模型中则被分解成离子。



对于配合物离子,我们需要考虑净离子电荷并对价电子总数进行调整。例如,在$[CoCp_2]^+$中(表 2.3,**2.12**),第 9 族的 Co 原子有 9e。在共价模型中,两个中性的 Cp 基团提供 10e(表 2.2),配合物净电荷为 1+,失去了 1e 使配合物成为阳离子。因此,电子数为 9＋10－1＝18e。 对于通式为$[MX_aL_b]^{c+}$的

配合物，其电子数计算可用式 2.7 表示，式中 N 为金属的族数(即中性金属原子中的价电子数)；a 和 b 分别是 X 和 L 配体的数目；c 是净正离子电荷(如果是负电荷，c 前的符号相反)。

45

$$\text{电子数(共价模型)} = N + a + 2b - c \tag{2.7}$$

表 2.3　用共价模型和离子模型计算价电子数

离子模型	化合物	共价模型
$2C_5H_5^- + Fe^{2+}$ $12e + 6e = 18e$	Cp_2Fe **2.7**	$2C_5H_5\cdot + Fe(0)$ $10e + 8e = 18e$
$4H^- + 4PR_3 + Mo^{4+}$ $8e + 8e + 2e = 18e$	$MoH_4(PR_3)_4$ **2.8**	$4H\cdot + 4PR_3 + Mo(0)$ $4e + 8e + 6e = 18e$
$2C_3H_5^- + Ni^{2+}$ $8e + 8e = 16e$	$Ni(\eta^3\text{-allyl})_2$ **2.9**	$2C_3H_5\cdot + Ni(0)$ $6e + 10e = 16e$
$2C_6H_6 + Mo$ $12e + 6e = 18e$	$Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2$ **2.10**	$2C_6H_6 + Mo(0)$ $12e + 6e = 18e$
$2C_5H_5^- + 2Cl^- + Ti^{4+}$ $12e + 4e + 0e = 16e$	Cp_2TiCl_2 **2.11**	$2C_5H_5\cdot + 2Cl\cdot + Ti(0)$ $10e + 2e + 4e = 16e$
$2C_5H_5^- + Co^{3+}$ $12e + 6e = 18e$	$[CoCp_2]^+$ **2.12**	$2C_5H_5\cdot + (+)$[①] $+ Co(0)$ $10e - 1e + 9e = 18e$

① 这里需要扣除 1e，表明失去 1e 给阴离子而形成金属有机阳离子。注意在每种模型中是如何处理净离子电荷的，在共价模型中需明确列出，在离子模型中则是作为剩余的金属离子电荷。

在离子模型中，我们首先计算金属的氧化态(2.4 节)。氧化态是指移去配体后在金属上所留下的离子电荷，注意将 M—L 键中的电子对分配给电负性更大的原子。(如果两个原子具有相同的电负性，那么每个原子分配一个电子，见 2.4 节。)对于$[CoCp_2]^+$，我们必须移去两个 Cp^- 离子(C 比 Co 的电负性大)，这时剩下 d^6 构型的 Co^{3+}。现在将移去的两个 6e 的 Cp^- 加回去，于是$[CoCp_2]^+$ 的价电子数为 $6+(2\times6)=18$，与之前的计算结果相同。对于通式$[MX_aL_b]^{c+}$，这一过程将得到 $M^{(c+a)+}$，因此金属的氧化态为$(c+a)$，且有$N-c-a$ 个电子。这一数值与 d^n 构型离子的 n 值相等。现在对于每个 X^- 需要加上 2e，每个 L 也是 2e，复原金属配合物——得到式 2.8，与式 2.7 类似，但能简化成式 2.7，因此这两种电子数计算法得到了完全相同的最终结果。

$$\text{电子数(离子模型)} = N - a - c + 2a + 2b = N + a + 2b - c \tag{2.8}$$

46

2.1.4　桥联配体

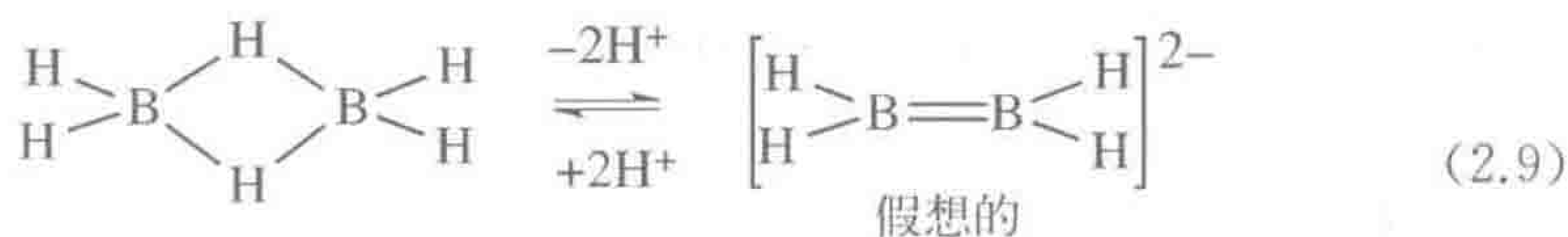
用前缀 μ 来表示成桥的配体。如下述基于共价模型所进行的讨论所示，

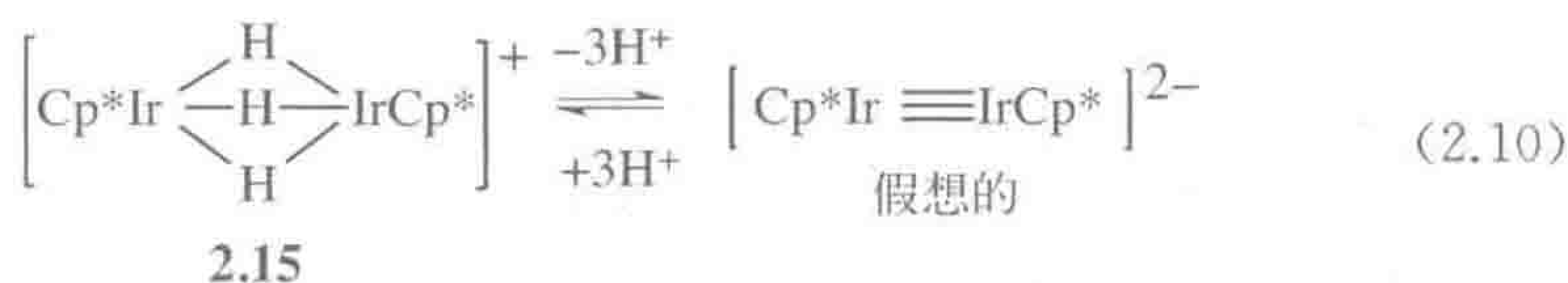
有两种不同类型的桥联配体。

(1) 具有两个独立桥键的桥联配体。对于单阴离子桥联配体 μ-Cl、μ-PR_2、μ-SR 或 μ-OR 等，成桥时形成两个独立的 2 电子 2 中心键(2e, 2c) M—(L 或 X)，每个键中都有一对电子。对于这类成键，我们可用结构 **2.13** 表示，其每个金属的价电子数分别独立计算。对于 M′，桥基被看成 X 配体，在共价模型中即 1e 给体，对于 M″，桥基被看成 X 的孤对电子，等同于一个中性 2e 的 L 配体。例如在 **2.14** 中，将 μ-Cl 按照这一方式处理，将 1+离子分配给右手边的 Ir，每个 14e 的 Cp*Ir 均能达到 18e 构型。对于配体如具有四对孤对电子的 Cl^-，可以在簇合物的三个金属(μ^3-Cl)甚至四个金属(μ^4-Cl)间成桥(第 13 章)。二阴离子桥联配体 μ-O 和 μ-S，对于每个金属都是 X 配体。



(2) 具有一个离域桥键的桥联配体。有一小类配体，如 μ-H，没有孤对电子，成键时与上述情况不同。M′(μ-H)M″最好被看成是一个 2 电子 3 中心键(2e, 3c)，即用 2e 连接了 M′、M″和 H 三个中心。一个经典的例子，B_2H_6尽管是主族元素的化合物，其每个 B—H—B 桥也具有该成键模式。B_2H_6 也可被看作假想的乙烯类似物$[H_2B{=}BH_2]^{2-}$的双质子化产物，其中两个质子分别加到 B═B π-键的轨道上(式 2.9)。该二阴离子与乙烯等电子，因此遵守八隅体规则。质子化不改变价电子数，因此 B_2H_6 必然也遵守八隅体规则。脱质子策略对过渡金属也有效——我们计算时可以将 μ-H 桥看作质子除去，因而将每个 M—H—M 桥转化成 M—M 键，然后计算所得假想结构的价电子数。采用脱质子模型计算式 2.10 中 **2.15** 的电子数需要移去 $3\times H^+$，用三个 M—M 键代替。通过计算来自 M≡M 的 3e 以及将两个阴离子电荷平均分配给每个金属，14e Cp*Ir 则达到了 18e 结构 (14 + 3 + 1 = 18)。



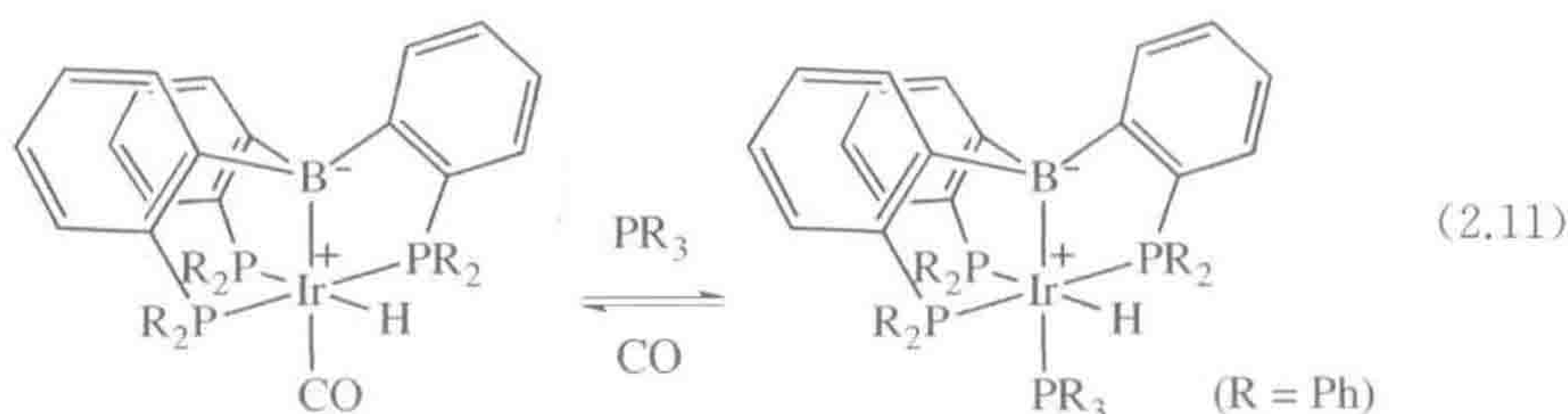


尽管 B_2H_6 的传统图式表达对端基和桥基不加以区分，用两个独立的键表示桥键 B—H—B，但每个键并不是传统的类型(2e, 2c)，而是键级为 0.5 的键

(2e, 3c);**2.15** 中的 M—H—M 也属于同种类型。配体如 μ-CH_3、μ-CO 和 μ-PR_3 也可采用相同的方式处理,参见第 3、4 和 13 章。

2.1.5 零电子配体

零电子的中性配体是一类正在发展壮大的配体。例如 BR_3,有一个 6e 的硼,通过接受一对孤对电子达到八隅体结构,如在 $H_3N \rightarrow BR_3$ 中成为 8e 的硼。如果孤对电子来自金属,我们得到 $L_nM \rightarrow BR_3$,其中 BR_3 向金属提供了 0e,因此金属的价电子数没有变化。$L_nM \rightarrow BR_3$ 键也可用形式电荷表示成 L_nM^+—B^-R_3(式 2.11)。



(2.11)

对于该配合物,可选择两种方法来指定氧化态。当 L_nM—BR_3 键在形式上发生断裂时,BR_3 可看作以自由配体即 6e、B(Ⅲ) BR_3 的形式解离,从而留下 M(0) L_nM;或者以 B(Ⅰ)氧化态的八电子片段$(BR_3)^{2-}$离去而得到 M(Ⅱ) L_nM^{2+}。前者意味着从 L_nM 转化成 L_nM—BR_3 时氧化态没有发生变化,而后者引入了+2 的氧化态变化。这也是一例氧化态模棱两可的例子(见原著 p54)。在一些情况下,引入+2 的氧化态看起来更为合适,例如 Ir(Ⅲ)B(Ⅰ)模式解释了式 2.11[4]中配合物的八面体几何构型,而这是 d^6 Ir(Ⅲ)配合物所可能具有的,此外配合物易失去 CO 的性质,也与经常观察到的 Ir(Ⅲ)配合物中 CO 的键合比 Ir(Ⅰ)中的弱相一致。

除了 R=^{i}Pr,相同结构的三膦硼烷配体(BP_3)被用于获得铁配合物 $[Fe(BP_3)]^+$。两种氧化态模式 Fe(Ⅲ)B(Ⅰ)和 Fe(Ⅰ)B(Ⅲ)都曾被考虑,但是计算和结构证据表明 Fe(Ⅰ)B(Ⅲ)更为合适,这与 Ir 的情况正好相反[5]。

48

2.2 18 电子规则的局限

许多稳定配合物的价电子数不是 18;此外,大部分非 18e 的配合物其电子数小于 18,例如 $MeTiCl_3$, 8e; Me_2NbCl_3, 10e; WMe_6, 12e; $Pt(PCy_3)_2$, 14e; $[M(H_2O)_6]^{2+}$(M=V, 15e; Cr, 16e; Mn, 17e; Fe, 18e)。大于 18e 的 *d* 区金属配合物非常罕见:比较著名的两个是 19e 的 $CoCp_2$ 和 20e 的 $NiCp_2$。为了使 18e 规则发挥作用,我们需要知道什么时候遵从该规则,什么时候不

遵从。

18 电子规则对小位阻、强场、单齿配体如 H 和 CO 最为适用。这些小位阻配体能尽可能多地按照需求与金属键合以达到 18e 结构。作为强场配体，Δ 值大，当金属的电子数大于 18e、因而需要填充 d_σ 轨道时，这些轨道能量很高，因此是差的电子受体。另一方面，如果金属的电子数小于 18e、需要失去 d_π 轨道的电子时，这些电子能被 π-键(CO)或强 σ-键(H)稳定。EAN 规则甚至适用于小的金属有机簇合物，如 $Os_3(CO)_{12}$(第 13 章)。

有一类重要的后过渡金属配合物更倾向于形成 16e 而不是 18e 结构，因为其九个轨道中有一个能量非常高，通常未被占据。第 8～11 族 d^8 构型的金属都属于这种情况(表 2.4)。第 8 族金属形成 16e 结构的倾向性最小，而第 11 族金属最大。当这些金属具有 16e 构型时，它们通常采取平面正方形配位构型，如 $RhClL_3$、$IrCl(CO)L_2$、$PdCl_2L_2$、$[PtCl_4]^{2-}$ 和 $[AuMe]^-$ ($L=PR_3$)。

表 2.4　采取 16e 平面正方形几何构型的 d^8 金属

族数①			
8	9	10	11
Fe(0)	Co(Ⅰ)	Ni(Ⅱ)	Cu(Ⅲ)②
Ru(0)	Rh(Ⅰ)	Pd(Ⅱ)	—
Os(0)	Ir(Ⅰ)	Pt(Ⅱ)	Au(Ⅲ)

① 第 8 族金属更倾向于 18e 结构而不是 16e。第 9 族金属中，16e 结构更为多见，但 18e 也仍然常见。第 10～11 族中，16e 结构要常见得多。

② 很罕见的氧化态。

18e 规则对于具有弱场配体的顺磁性、高价金属最不适用。在六水合离子 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (M=V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni)中，无论金属的电子数如何，六水合离子的结构都一样，因此必然是其他因素决定的。H_2O 有两对孤对电子，但仅一对用于形成 M—L σ-键。另一对作为 π-电子给体与金属键合，使 Δ 值降低(图 1.10)；因此 H_2O 是弱场配体。当 Δ 值小时，形成 18e 结构的趋势也变小，因为电子容易填充到能量较低的 d_σ 轨道或从能量较高的 d_π 轨道中失去。第 3～5 族前过渡金属电子数往往小于 18e，没有一种规则特别适用于这种情况。

对于主族元素，也没有规则可以使用，例如 $SiMe_4$，8e；PF_5，10e；SF_6，12e；$HgMe_2$，14e；$MeHg(bipy)^+$，16e；$[I(py)_2]^+$，20e；$[SbF_6]^-$，22e 以及 IF_7，24e。尽管 d^0 前过渡金属配合物的电子数远低于 18e(如 8e 的 $TiMe_4$ 和 12e 的 WMe_6)，但当配体具有额外的 π-型孤对电子——至少原则上——能如图 1.8 所示向金属的空 d_π 轨道提供电子时，会产生模棱两可的情况。例如，$W(OMe)_6$ 表面上是 12e 物种，但每个氧有 2 个 π-型孤对电子，因此共有 24 个

额外的电子可以给予金属。金属的价电子数几乎可以是其中任何一个偶数。因此，在讨论前过渡金属以及 d^0 金属有机化合物的化学性质时，电子数计算的用处要小得多。

顺磁性配合物[如 $V(CO)_6$，17e；Cp_2Fe^+，17e；Cp_2Ni，20e]通常不遵从 18e 规则，但它们中有许多在发生反应时达到 18e 构型，如 19e 的 $CpFe(\eta^6-C_6H_6)$是很强的 1e 还原剂，生成 18e 的$[CpFe(\eta^6-C_6H_6)]^+$。

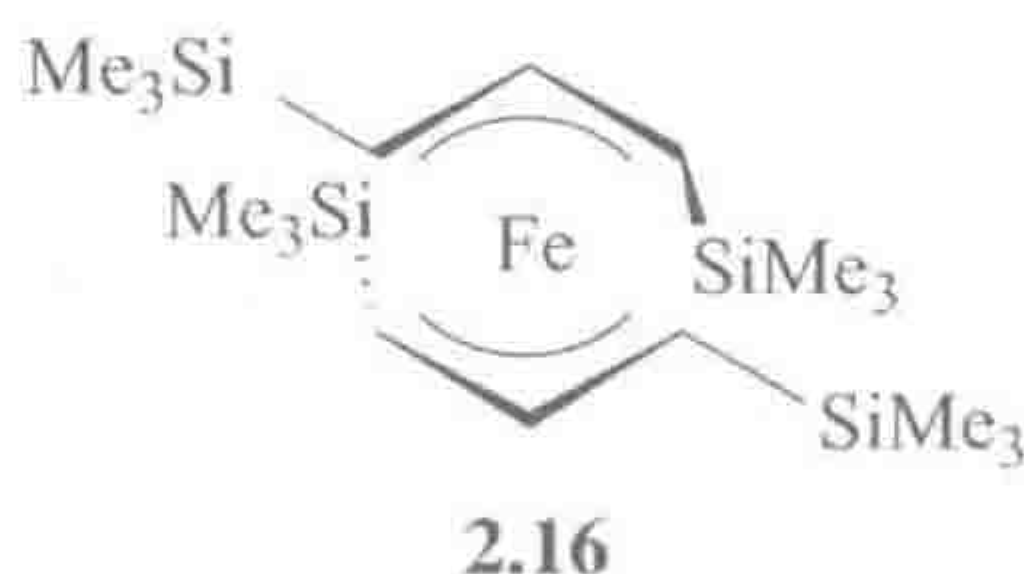
f 区金属甚至在开始填充 d 轨道之前有 7 个 f 轨道需要填充，因此它们基本不可能键合足够的配体使电子数接近充满 $s^2p^6d^{10}f^{14}$ 时的 32e；例如 $U(cot)_2$，22e 和 Cp_2LuMe，28e。f 区配合物的化学计量往往是由金属周围的立体饱和度所决定的。尽管配位数 8 和 9 很常见，但已有报道称钍的氨基二硼盐$[Th(H_3BNMe_2BH_3)_4]$，其配位数高达 15[6]。

活泼物种的立体稳定性

用立体因素稳定活泼物种是金属有机化学的一个标准策略。立体位阻的存在使低电子数、低配位数的配合物得以形成，如可以分离得到 14e 的二(π-烯丙基)配合物 **2.16**。该结构中，大位阻的 $SiMe_3$ 基团采取了顺，反-构型以使两个 $SiMe_3$ 基团之间的立体排斥最小化，但这也阻碍了其他配体的靠近[7]。

50

12e 顺磁性、高自旋 Cr(Ⅱ)的类似物具有与铁配合物相同的结构。14e 的$[MePd(P^tBu_3)_2]^+$具有 T-型几何构型[8]；位阻因素导致在电子因素上更优势的几何构型发生扭曲。例如，尽管$[CuBr_4]^{2-}$和$[PtI_4]^{2-}$从电子因素角度倾向于平面正方形几何构型，但大位阻的卤素使结构向位阻小一些的四面体构型扭曲。



2.16

2.3 反应中的电子数计算

计算一个配合物的电子数时，我们可以自由选择共价模型或者离子模型，但在反应中，由于最初的试剂或中间体是具有特定电子数的独立物种，所以我们不再有选择的自由。例如，H^+、H・和 H^- 是同一元素的不同形式，但在反应性以及所携带的电子数方面显著不同。作为零电子试剂，H^+ 原则上能进攻一个 18e 配合物的任何部位而不受 18e 规则的限制。与之相反，H^- 携带 2e，因此它不能进攻 18e 的金属，除非一个配体发生解离或者能形成非常罕见的

20e 配合物。作为一个试剂，H^- 属于一些氢供体如 $LiAlH_4$ 和 $NaBH_4$ 的一部分，但从试剂电子数的角度考虑，它们都是 2e H^- 给电子体，因此 H^- 能进攻的位置受到 18e 规则的限制。在第 7 章，我们将可以看到 H^- 能进攻配体而不违反 18e 规则。而 H・和各类自由基对金属有机化合物的进攻目前仍没有得到深入的了解。

因此，我们需要非常小心地确定反应过程中是否涉及质子、氢原子或氢负离子转移，因为它们每一种都具有完全不同的反应性。对于许多其他反应试剂也是如此，例如，不同的含溴试剂能表现为 Br^+、Br・和 Br^- 转移试剂；甲基转移试剂可以是 Me^+ 或 Me^-。

其他 2e 给电子试剂，如 L 或 X^- 物种（如 PPh_3 和 Cl^-），也不能进攻 18e 配合物的金属中心。通常需要先失去一个 2e 配体，从而导致一个配体被另一个配体取代（第 4 章）。注意在计算配体电子数时，L 和 X^- 都属于 2e 配体。

表 2.5 列出了一些试剂的电子数，同时也告诉我们一个配体可能的其他等电子替代配体。例如，一个 X^- 基团可以替换一个 L 配体，不改变电子数（式 2.12），但使离子电荷 *c* 增加一个单位负值或者减少一个单位正值。



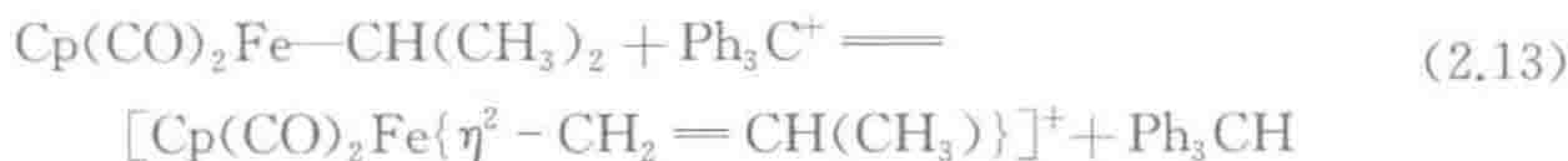
$$W(CO)_5(thf) + Cl^- \longrightarrow [W(CO)_5(Cl)]^- \quad (2.12)$$

表 2.5　一些试剂的电子数

0e	1e	2e	3e	4e
H^+	H・①	H^- ($LiAlH_4$)②	NO	$C_3H_5^-$ (C_3H_5MgBr)
Me^+ (MeI)	Me・①	Me^- (LiMe)		丁二烯
Br^+ (Br_2)③		PPh_3，NO^+		NO^-
		Cl^-，CO，H_2		

① 这些物种并不稳定，因此只是引入它们作为反应机理的中间体，而不是用作常规的反应试剂。
② 括号中的试剂是所列物种最常用的来源。
③ 取决于条件，Br_2 除了是 Br^+ 的来源，也可以是 1e 试剂 Br・的来源。

式 2.13 的反应将一个 1e 的烷基转化成一个 2e 的烯基。为了保持 18e 构型，配合物必须带正电，这意味着 H 必须以 H^- 的形式失去，同时还需要使用一个亲电试剂如 Ph_3C^+。通过这种方式，18e 规则帮助我们选择合适的反应试剂类型。



$$Cp(CO)_2Fe{-}CH(CH_3)_2 + Ph_3C^+ \longrightarrow [Cp(CO)_2Fe\{\eta^2\text{-}CH_2{=}CH(CH_3)\}]^+ + Ph_3CH \quad (2.13)$$

通过观察后文所列出的反应式，你将更熟悉稳定的配合物以及在反应中得到或失去的配体的电子数计算。当假设新结构时，要确保遵从本章所讨论的规则。

2.4 氧化态

配合物中金属的氧化态(Oxidation State, OS)简单而言就是其在离子模型中所具有的整数电荷。对于一个中性配合物,即为 X 配体的数目。例如,Cp_2Fe 有两个 L_2X 配体,因此可以表示为 MX_2L_4,其氧化态为 2,故可以说 Cp_2Fe 含有 Fe(Ⅱ)。对于配合物离子,我们需要考虑如式 2.14 中所示,$[MX_aL_b]^{c+}$ 的净电荷。例如,Cp_2Fe^+ 中含有 Fe(Ⅲ),$[W(CO)_5]^{2-}$ 中含有 W(-Ⅱ)。在计算电子数时,M—M 键向每个金属贡献 1e,但这不影响金属的形式氧化态,所以 18e 的 $(OC)_5Mn—Mn(CO)_5$ 中是 d^7 Mn(0)。

52

d^n 构型可以从氧化态得出,是对应于该氧化态的自由金属离子的价电子数。例如在 Cp_2Fe^+ 中,金属的氧化态是 3,Fe 属于第 8 族金属,Fe(0)有 8e,这样 Fe^{3+} 有 8-3=5e,因此 Cp_2Fe^+ 是一个 d^5 构型的 Fe(Ⅲ)配合物。要记住任何价电子总是分配给 d 轨道,而不是像自由原子的构型中分配给 d 和 s 轨道。裸露的 Fe 原子具有[Ar]$3d^64s^2$构型,但在任何 Fe(0)配合物中其构型为 d^8,配合物的 d 轨道因形成 M—L 键而稳定(1.6 节)。

式 2.15 给出了通式$[MX_aL_b]^{c+}$的 d^n 值,并告诉我们用 n 个电子填充 1.6 节的晶体场轨道。例如,Cp_2Fe^+ 为 d^5 构型,意味着具有顺磁性,因为在单核配合物中,无论 d 轨道如何裂分都无法使 5 个电子配成对。

$$OS = c + a \tag{2.14}$$

$$d^n = d^{[N-(c+a)]} = d^{(N-c-a)} \tag{2.15}$$

表 2.6 列出了特定 d 构型的一些重要特性,以及氧化态和 d^n 构型是如何关联的。偶尔也会发现一些新的氧化态,例如,最近在低温介质中识别出了 d^1 构型的 Ir(Ⅷ)物种 IrO_4[9]。

大部分金属有机化合物具有低或中间的氧化态,但现在高氧化态的配合物也越来越受到关注(见第 11, 15 章)。在高氧化态时反馈作用急剧减少,这是因为(i) 只有很少或没有非键 d 电子;(ii) 在高氧化态配合物中,金属上增加的部分电正性显著稳定了 d 轨道,使得轨道上的电子很难用于反馈。最稳定的高氧化态配合物主要以第三过渡系金属配合物为主。在第二过渡系 d 区金属之后、第三过渡系 d 区金属之前所增加的用于构成 La~Lu 元素的 f 电子,其屏蔽作用使得第三过渡系金属的外壳层电子所受束缚相对较松,容易用于反馈或在氧化反应中失去。如果配体位阻小、与金属没有 π-键作用,则容易得到高氧化态金属配合物,如 d^0 物种 WMe_6 和 $ReH_7(dpe)_2$ 中的 H 或 Me。

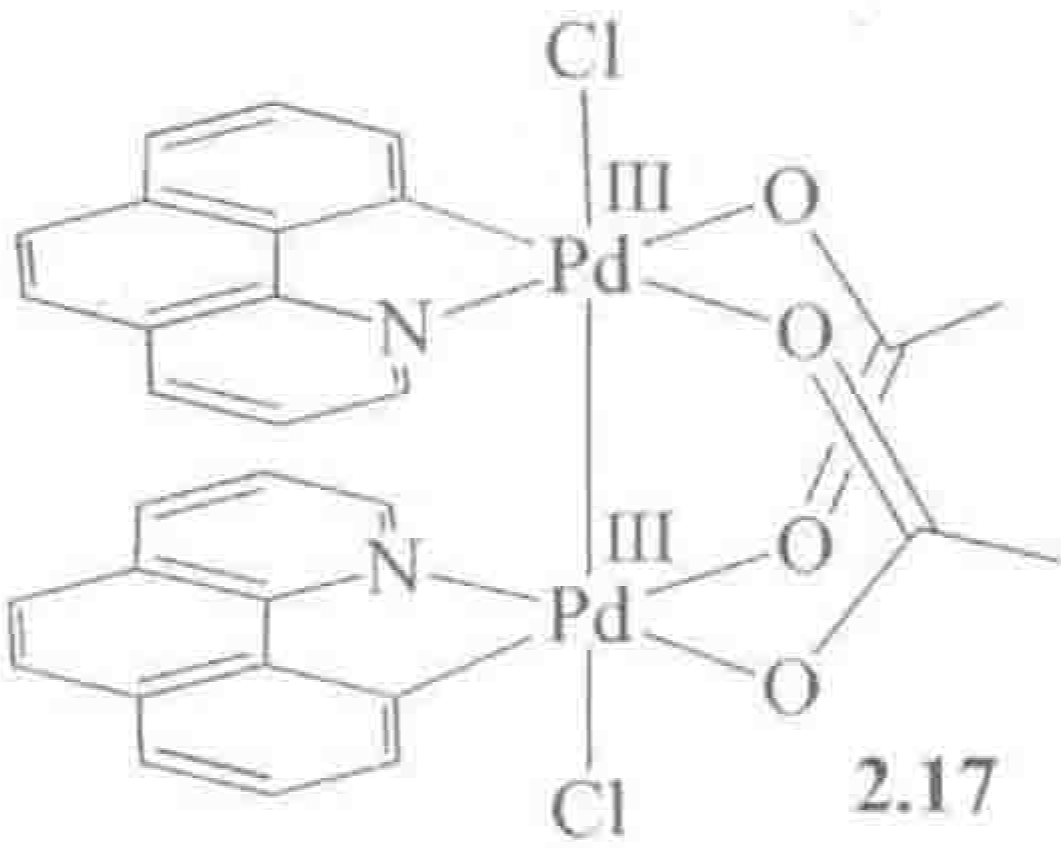
表 2.6　氧化态和 d^n 构型之间的联系

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	
d^0	4	5	6	7	8				没有反馈；最大 OS
d^1	3	4	5	6	7	8			顺磁性①
d^2	2	3	4	5	6				强反馈作用
d^3	1	2	3	4	5				顺磁性①，②
d^4	0	1	2	3	4	5			最常见于第 6～8 族
d^5	−1	0	1	2	3	4			顺磁性①
d^6	−2	−1	0	1	2	3	4		最常见的构型②
d^7	−3	−2	−1	0	1	2	3		顺磁性①
d^8	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	常见于第 8～10 族
d^9		−4	−3	−2	−1	0	1	2	顺磁性①
d^{10}			−4	−3	−2	−1	0	1	常见于第 10，11 族，最小 OS

① 在单核配合物中。奇数电子构型对于金属有机化合物而言不常见。
② 在八面体配合物中配位惰性。

偶数 d^n 构型比奇数 d^n 构型常见得多，特别是对于第二和第三过渡系的金属而言。反磁性配合物容易研究，相关报道也更多，对于第二和第三过渡系金属，高 Δ 值促使电子在 d_π 轨道中配对。唯一的例外是具有 M—M 键的配合物，其每个金属的奇数电子能通过 M—M 键配对，如 d^7 Pd(Ⅲ)构型的二钯配合物 **2.17**（X＝Cl、Br）[10]；Pd(Ⅲ)的金属有机化合物仅仅在最近才有所报道[11]。

53



2.4.1　氧化态与真实电荷

参考金属的氧化态和 d^n 构型通常很有用处，但这些仅代表了形式上的分类，并没有指出金属上真实的局部电荷或者配体变化时金属局部电荷的变化趋势。因此不要过多地解读这些概念是很重要的。这也是为什么二茂铁被看

54

成是 Fe(Ⅱ),而不是 Fe^{2+} 的配合物。Fe^{2+} 仅适用于离子性占主导的化合物,如$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$。类似地,WH_6L_3 尽管是 W(Ⅵ),但 W 上的真实电荷可能与 $W(CO)_6$ 的更接近,而不是 WO_3。事实上,W(Ⅵ)的 WH_6L_3 可能是更为被还原的,比 $W(CO)_6$ 中形式上的 W(0)更富有电子。CO 是优秀的 π-电子受体,因此 $W(CO)_6$ 中金属的电子密度比自由 W(0)原子要低得多;另一方面,WH_6L_3 中 W—H 键仅是弱极性的,因此多氢化物 WH_6L_3 的电子密度比其氧化态 W(Ⅵ)所建议的 W^{6+}(假设切断为 W^+H^- 的结果)要高很多。基于这一原因,通过式 2.11 得到的氧化态称为形式氧化态(formal oxidation state)。

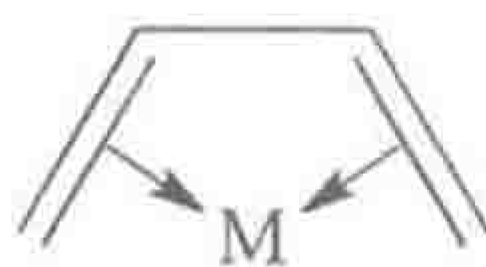
即便在计算辅助下,得到的金属有机化合物的真实电荷仍然不是一个完全可信的数据,因为它取决于我们使用什么标准去定义一个共价键合的原子与另一个原子的边界。计算领域的努力使我们可以进行假设允许原子电荷在分子内分配而对这一问题有所了解。早期的 Mülliken 近似法现在很大程度上已被自然键轨道或称作 NBO(Natural Bond Orbital)法替代[12],许多近期的文献报道了使用 NBO 方法来计算金属有机化合物中原子和基团的自然电荷[13]。

2.4.2 不确定的氧化态和非纯粹配体

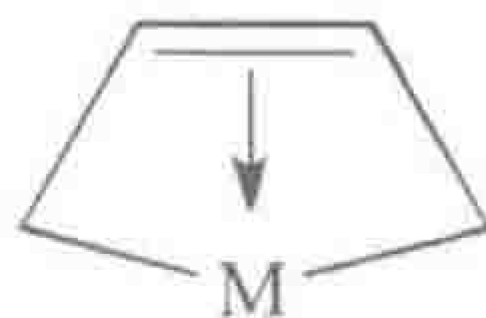
更成问题的是,在有些情况下甚至形式氧化态也是模棱两可、不能确定的。这一问题影响了任何一个具有多个共振式且对真实结构都有相当程度贡献、但导致金属具有不同氧化态的配体;这一行为使配体成为非纯粹的(noninnocent)。例如,丁二烯共振式 **2.18a** 是 L_2 型配体,但共振式 **2.18b** 是 LX_2 配体。丁二烯以 **2.18a** 的形式与金属成键,金属氧化态不变;但以 **2.18b** 的形式成键,金属的氧化态增加了+2。在共价模型中,L_2 和 LX_2 每个都贡献相同的 4e,从而 18e 规则不受影响。在离子模型中,L_2 提供 4e,而 LX_2 提供 6e,但是配体的 2e 变化被金属的 2e 氧化所补偿。对于同一配合物,我们并没有观察到一个像 **2.18a**、另一个像 **2.18b** 这样两种完全不同的形式。

55

事实上,任何一个丁二烯配合物的结构应介于 **2.18a** 和 **2.18b** 这两种极限结构之间。氧化态的不确定性会变得很严重——对于三(丁二烯)钨,通过将每个丁二烯配体看作 LX_2 或 L_2,我们可以将任何介于 W(0)和 W(Ⅵ)之间的偶数氧化态分配给钨金属中心。幸运的是,价电子数计算是确定的,因为对于所有共振形式,价电子数都是相同的。为避免误解,有必要对所使用的氧化态指明其对应的共振式。对于中性配体,如丁二烯,通常还是采用其中性形式 L_2。但结构研究表明配体的结构往往更像 **2.18b** 而不是 **2.18a**。显然,我们不能依赖形式氧化态来确定三(丁二烯)钨中金属的真实电荷。尽管氧化态模棱两可,但氧化态这一传统概念在金属有机化合物分类方面的使用几乎无处不在。

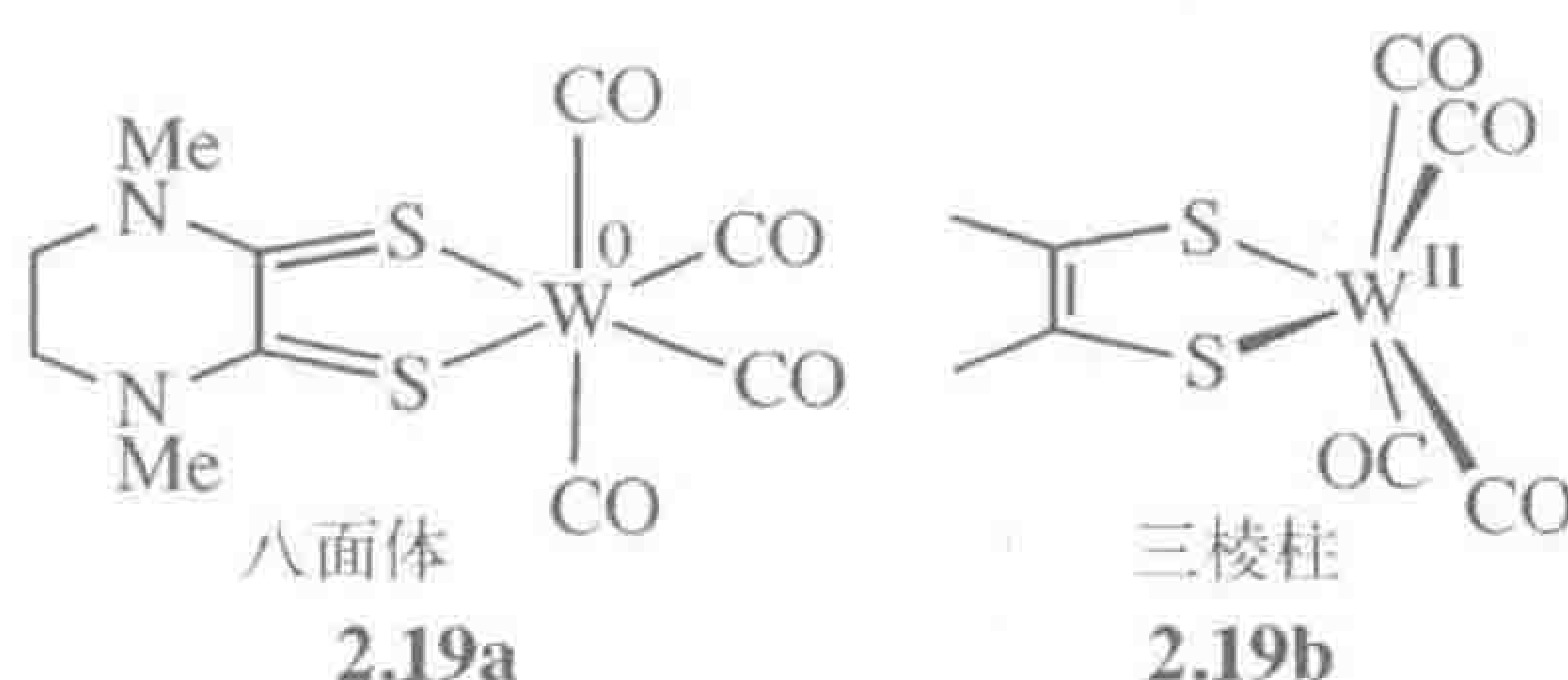


2.18a



2.18b

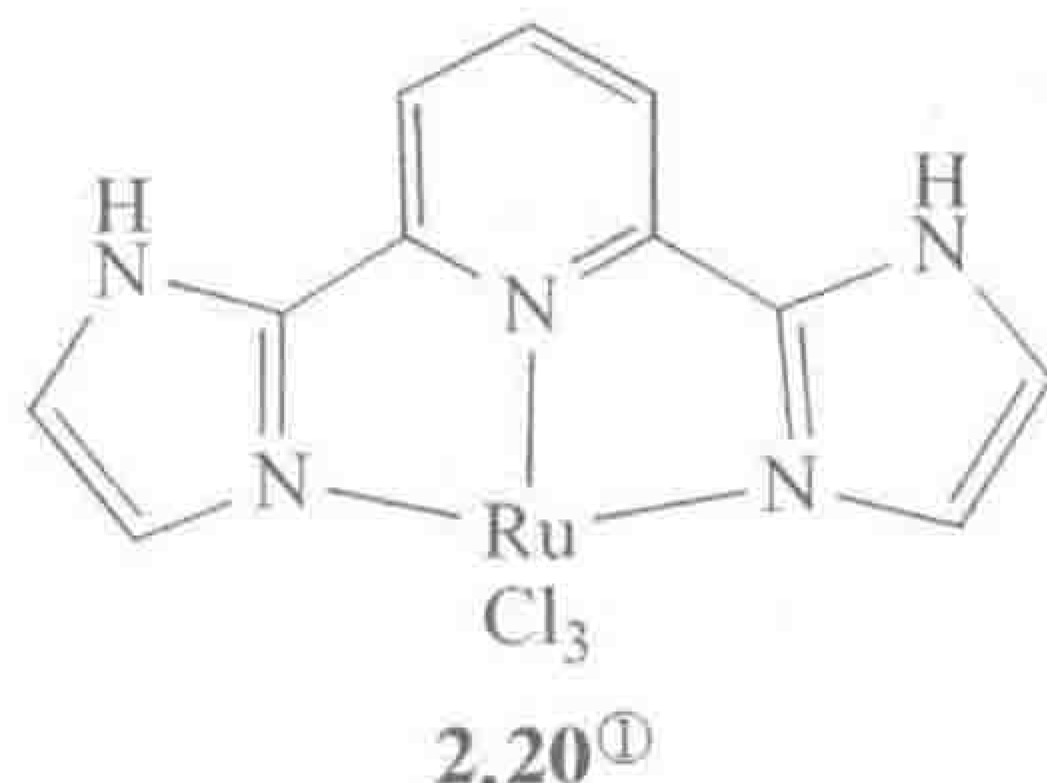
在 **2.19a** 中，S-给电子体表现为一个二硫酮 L_2 型配体，使金属具有 d^6 W(0)构型[14]。相应地，二硫酮的中心 C—C 键较长(0.149 nm)，C═S 键较短(0.169 nm)，金属呈八面体配位。在二硫酮取代基上很小的变化导致生成 **2.19b**，其金属使配体发生 2e 还原得到烯二硫醇基，一个 X_2 配体，金属成为 d^4 W(Ⅱ)。在这种情况下，配体中 C—C 键变短(0.135 nm)，C—S 键变长(0.174 nm)，金属的几何构型转化为三角双锥结构。不同于丁二烯配合物存在一个中间态结构(**2.18**)，这里我们在不同的配合物中看到了可以用 X-射线晶体结构数据进行区分的两种完全不同的配体结构。



2.19a　**2.19b**

第一过渡系金属典型地具有稳定的互相间隔为 1 的多种氧化态，因此能发生 1e 氧化还原反应，例如 Fe(Ⅱ，Ⅲ)、Co(Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ)、Ni(Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ)和 Cu(Ⅰ，Ⅱ)。第二、第三过渡系金属则具有稳定的间隔为 2 的氧化态，倾向于 2e 氧化还原变化，例如 Pd(0，Ⅱ，Ⅳ)、Ru(0，Ⅱ，Ⅳ)、Ir(Ⅰ，Ⅲ，Ⅴ)、W(0，Ⅱ，Ⅳ，Ⅵ)。当金属有机化合物不得不涉及多电子的反应时，如将在第 9、12 和 14 章讨论的内容，我们一般期望发生 2e 氧化还原反应，因为这样可以避免产生高能、奇数电子的中间体。尽管目前为止人们更倾向于使用第二、第三过渡系金属，但贵金属价格的上涨以及绿色化学避免使用稀有元素的愿望意味着寻找第一过渡系替代物的研究将继续升温。除金属之外，具有氧化还原活性、非纯粹的配体也可以通过提供替代的电子来源在这方面给予帮助，从而潜在地实现常见金属的多电子化学反应。钳型配体和卟啉具有扩展的配体体系，能发生更大程度的多环离域，从而特别有利于进行氧化还原反应。另一类非纯粹配体(**2.20**)能很容易地得到或失去质子，本例中指 NH 基团部分。脱质子化使配体从 L_3 型变成 LX_2 型，对配合物的性质产生了很大的影响[16]。

56



2.20①

① 译者注：原著遗漏了该结构的编号。

2.4.3 最大和最小氧化态

一个配合物的最大允许氧化态不能超过其金属的族数 N。钛的氧化态不能高于 Ti(Ⅳ)，其对应于所允许的最小 d^n 构型即 d^0。例如，中性 $TiMe_6$ 将具有 d^{-2} 构型，这显然不可能，因为钛仅有 4 个价电子而不是 6 个。

类似地，也存在最小的氧化态，对应于最大 d^n 构型，即 d^{10}。$[Pt(PPh_3)_3]^{2-}$ 遵从 18e 规则，似乎是可能存在的，然而其金属将具有 d^{12} Pt(—Ⅱ)构型，因此是禁止的。当我们假设反应机理的中间体时一定要牢记这些限制。

2.4.4 净离子电荷

配合物$[MX_aL_b]^{c+}$正离子电荷 $c+$ 的增加，使金属对配体的反馈减少（2.7 节和表 2.10），但其他方面仍然相同。正离子电荷的增加也使配合物更难被氧化而较易被还原，并改变其对亲核试剂和亲电试剂的反应性。例如，

57

$[Mn(CO)_6]^+$、$Cr(CO)_6$和$[V(CO)_6]^-$是等电子的，但仅其中的阴离子可以与亲电试剂 H^+ 反应，仅阳离子与亲核试剂 H_2O 反应，而 $Cr(CO)_6$ 不与这两种试剂反应。



$$V(CO)_6^- + H^+ \longrightarrow HV(CO)_6 \longrightarrow \text{进一步反应} \qquad (2.16)$$



$$Mn(CO)_6^+ + H_2O \longrightarrow HMn(CO)_5 + H^+ + CO_2 \qquad (2.17)$$

2.5 配位数和几何构型

仅含有单齿配体的配合物其配位数(Coordination Number，CN)就是所含配体的个数（如$[PtCl_4]^{2-}$，CN＝4；$W(CO)_6$，CN＝6）。对于 d 区金属配位数不能超过 9，因为金属仅具有 9 个价电子轨道，而每个配体都需要占有一个轨道。如果配位数小于 9，“未被使用”的轨道将可能被金属的孤对电子占据或用于反馈键。

许多配合物能用理想的几何构型加以讨论。忽略小的畸变，每种配位数都有一种或多种相关联的几何构型（表 2.7）。为达到最大配位数 9，我们需要相对小的配体和一个 d^0 金属（如$[ReH_9]^{2-}$）。低于 4 的配位数只有具有大位阻配体时才能观察到，配体间的立体阻碍使金属中心不能进一步键合配体；例如仅存在 $Pt(PCy_3)_2$，没有 $Pt(PCy_3)_3$ 或 $Pt(PCy_3)_4$。f 区金属没有类似的电子限制，仅受立体因素控制，高达 15 的配位数也已有报道。

58

对于多齿的金属有机配体，如 Cp_2Fe 中的 Cp 配体，配位数和几何构型的定义并不清晰。该分子是二配位、六配位还是十配位？事实上，该分子有两个配体，但有 6 对电子参与形成 M—L 键，10 个 C 均位于与金属成键的范围内。对这种情况的定义，更常涉及计算离子模型中配体提供的电子对数，以此来决

定 Cp_2Fe 的配位数是6，在后文我们将采用同样的方法(式2.15)①。

表2.7　常见几何构型与其典型 d^n 构型

配位数 CN	几何构型	d^n 构型①	举　例
2	线型	d^{10}	$[Ag(NHC)_2]^+$
3	T-型	d^8	$[Rh(PPh_3)_3]^+$
4	四面体	d^0，d^5(hs)，d^{10}	$Pd(PPh_3)_4$
4	平面正方形	d^8	$[RhCl(PPh_3)_3]$
5	三角双锥	d^8，d^6{畸变的}②	$[Fe(CO)_5]$
6	八面体	d^0，d^3，d^5(ls)，d^6	$[Mn(CO)_6]^+$
7	五角双锥	d^4	$[IrH_5(PR_3)_2]$
8	十二面体	d^2	$WH_4(PMePh_2)_4$
9	TTP③	d^0	$[ReH_9]^{2-}$

① d^n 中的 n 值不能超过(9−CN)。
② 该构型存在一种畸变结构(4.4节)。
③ 三加帽三棱柱(Tricapped Trigonal Prism，TTP)。
注：hs=高自旋；ls=低自旋。

最大能获得的配位数也受到 d^n 构型的影响。配位数为9要求配体L或 X^-(因为 d^n 构型概念基于离子模型，这里我们需要使用离子模型)占据金属所有9个空的 s、p、d 轨道，因此应是 d^0 构型(表2.7)。八配位需要 d^2 或更低的构型，其他配位数的情况也依次类推。

下方矩形框中总结了 d^n 构型配合物 $[MX_aL_b]^{c+}$ 的不同计算规则，其中 N 是金属族数，CN是配位数，OS是氧化态。电子数通常不超过18，d^n 不能超出 $d^0 \sim d^{10}$ 的范围。

$$\mathrm{CN} = a + b \leqslant 9$$
$$\text{电子数} = N + a + 2b - c$$
$$\mathrm{OS} = a + c \leqslant N$$
$$d^n = d^{(N-\mathrm{OS})} = d^{(N-a-c)}$$

2.5.1　d^n 构型和几何构型

d^n 构型对预测几何结构起到很好的指导作用(表2.7和图2.1)，因为这是由每种构型所对应的特定配位场效应所决定的。d^0、d^5(高自旋)和 d^{10} 构型中每个 d 轨道都具有相同的电子数(分别是0、1或2)。这种对称的电子分布

①　译者注：原著本部分文字内容与式2.15不对应，应对应下文矩形框！

意味着没有配位场效应存在，配体的位置受立体因素控制。例如，在 d^{10} PtL_4 中，四个配体以四面体几何构型排布时立体排斥最小。对于金属有机化合物而言，高 Δ 值使偶数 d^n 构型占优势。众所周知，d^8 Ni(Ⅱ)倾向于采取多种配位几何构型，甚至在具有相同的配体组时也是如此。例如，$Ni(Ph_2PCH_2CH_2SR)_2X_2$ 能采取平面正方形、四面体、四方锥以及八面体几何构型[17]。较高的配位数是与较低的 d^n 构型相关联的，因为在离子模型中，假如有 CN 对配体孤对电子需要填充空轨道，那么 d^n 的 n 值就不能超过 9－CN。例如，仅 d^0 构型的离子能容纳 ML_9 中的 9 对配体孤对电子，因为所有 9 个轨道必须都是空的才能容纳这些电子。

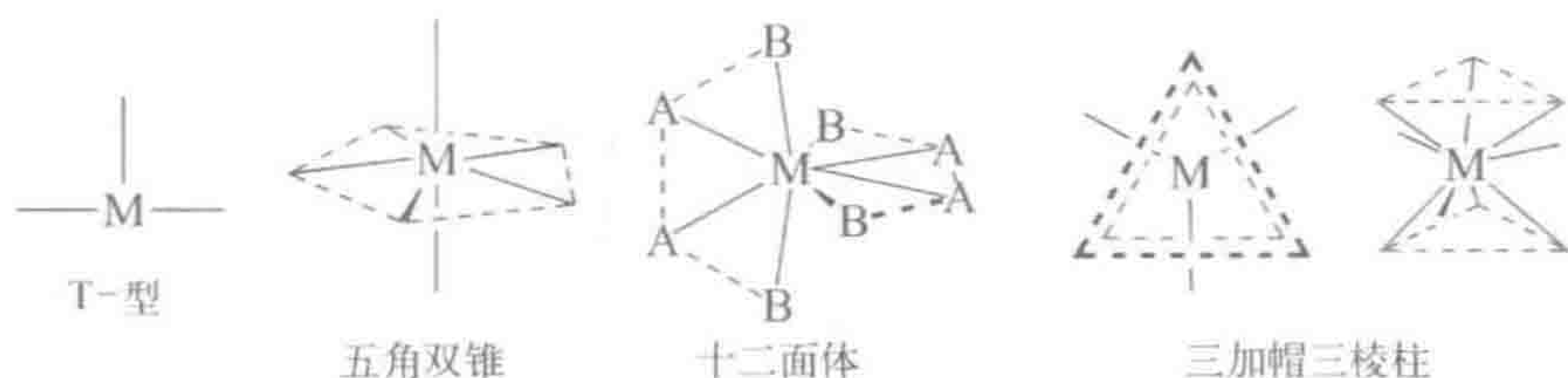
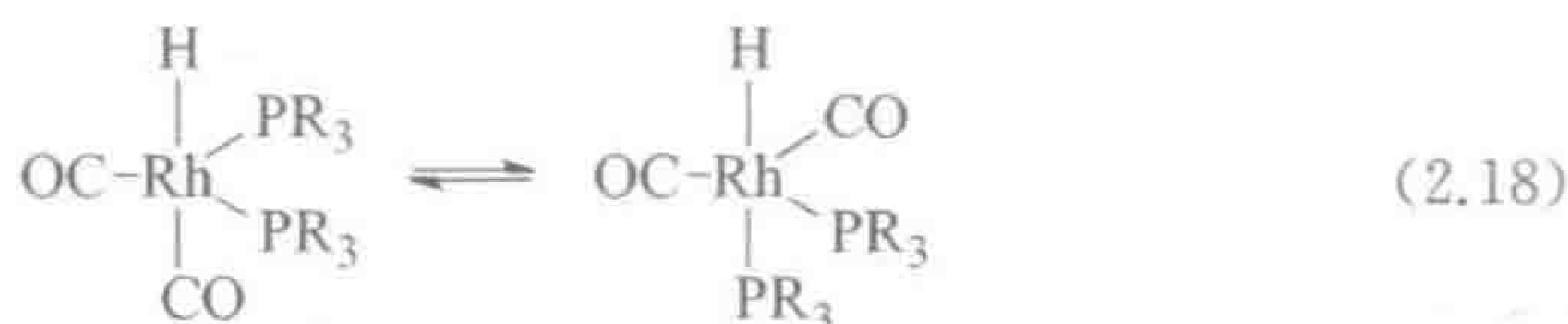


图 2.1 T-型几何构型典型见于 d^8 构型的配合物，如$[Rh(PPh_3)_3]^+$；五角双锥常见于 d^4 构型配合物，如$[IrH_5(PCy_3)_2]^+$；十二面体常见于 d^2 构型配合物，如$[WH_4(PR_3)_4]$；三加帽三棱柱常见于 d^0 构型配合物，如$[ReH_9]^{2-}$

2.5.2 流变性和几何构型

正如我们在 Werner 的工作中所看到的，八面体配合物的几何构型十分稳定——顺式配体保持顺式构型、反式配体保持反式构型。平面正方形配合物也是如此。其他常见的几何构型则倾向于流变，配体在配位球面内交换它们的位置。例如，对于三角双锥几何构型的配合物，有许多处于快速平衡的异构体同时存在。如$[RhH(CO)_2(PR_3)_2]$有两种这样的异构形式[18]。十二面体和三加帽三棱柱(TTP)配合物也表现出快速流变的性质。



(2.18)

2.5.3 18e 规则通用化

我们可以使 18e 规则适用于任意配位数为 n 的配合物。图 2.2 显示了配合物 ML_n 在 $n=4\sim9$ 时的配位场模型，有 n 个 M—L σ-成键轨道以及$(9-n)$个非成键 d 轨道。适合于这一模型的 n 值为式 2.17① 所定义的配位数 CN，因

① 译者注：原著式 2.17 与本部分文字内容不符，应为上文矩形框。

此对于[Ni(η^3-allyl)$_2$](**2.9**)，$n=4$；对于 Cp_2Fe(**2.7**)和[Mo(η^6-C_6H_6)$_2$](**2.10**)，$n=6$；对于 Cp_2TiCl_2(**2.11**)或 $MoH_4(PR_3)_4$(**2.8**)，$n=8$。填充成键和非键轨道——总共 9 个轨道——需要 18 个电子，反键轨道通常未被占据。在图 2.2 中，每组轨道——成键、非键以及反键——用粗水平线表示，在真实情况下每组轨道依据具体几何构型以及配体类型而发生裂分。例如，图 1.5 显示了四面体和平面正方形几何构型的非键轨道裂分模式。

60

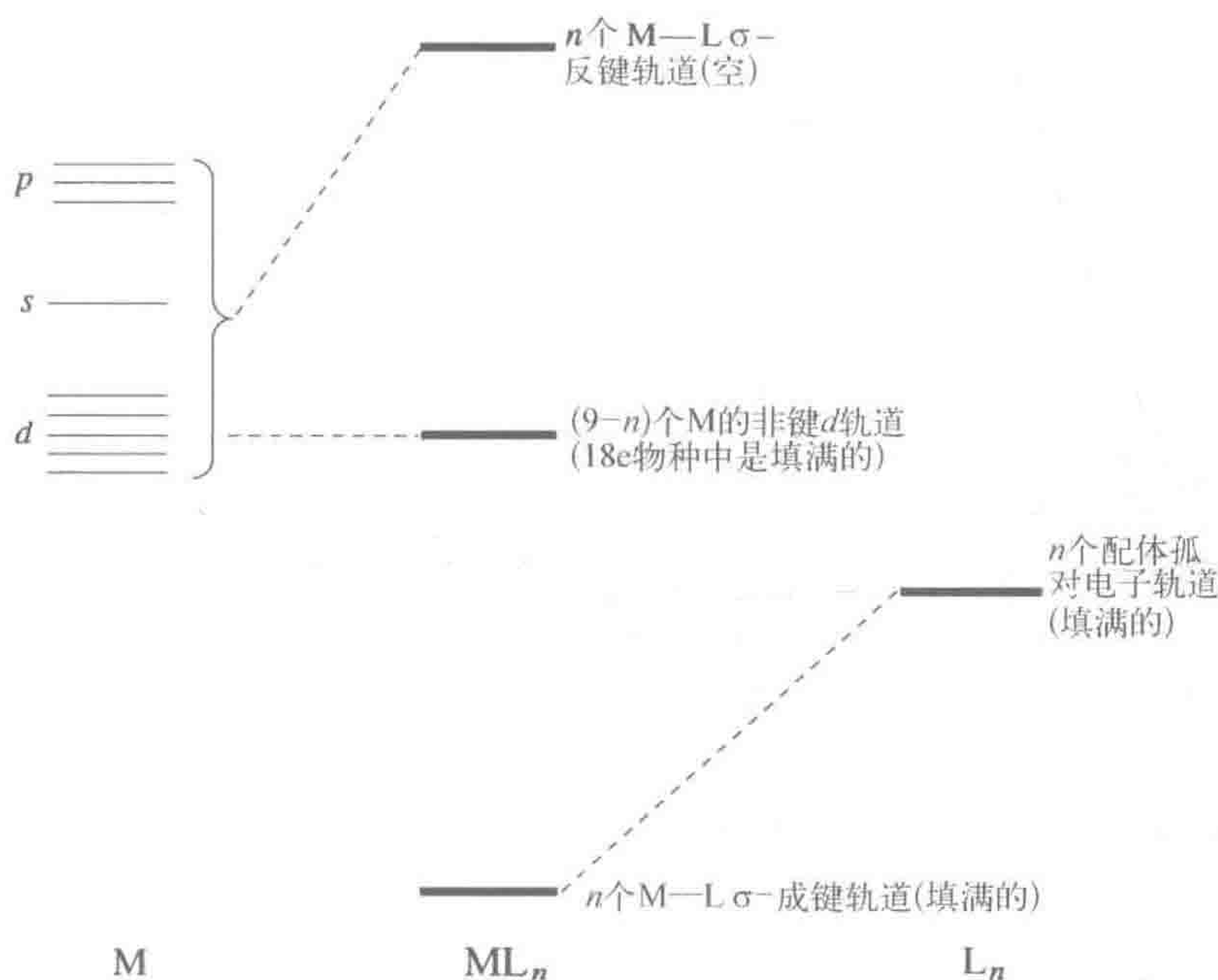


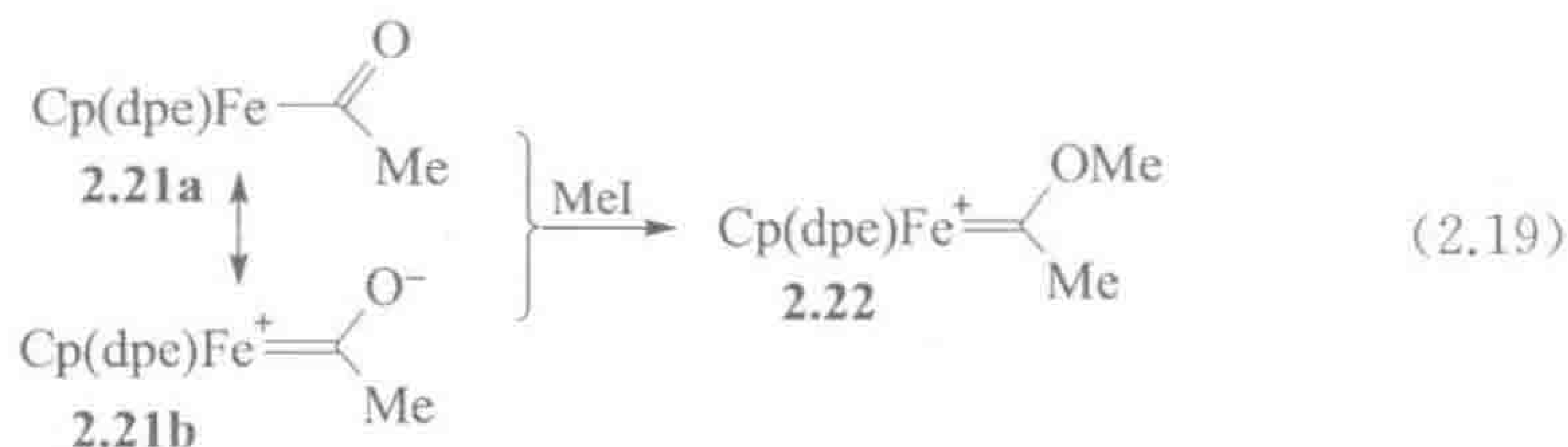
图 2.2　配合物 ML_n($n=4\sim9$)中各键的配位场示意图，显示了分子轨道如何分成成键轨道(总是填满的)、非键轨道(18e 配合物时是填满的)以及反键轨道(几乎总是空的)。每条粗水平线代表了其中一类轨道

2.6　配合效应

与金属键合后许多配体的化学性质发生了显著的变化。对于所有金属片段 L_nM 系列，金属性质从强 σ-电子受体到强 π-碱性平稳渐变。在配合物 L_nM—Q 中，σ-电子受体性质的 L_nM 片段消耗了不饱和配体 Q 的电荷，使之变得更为亲电，但 π-碱性的 L_nM 片段使 Q 接受其上的电子，从而使 Q 变得更为亲核。例如，自由的苯不接受亲核进攻，但能与亲电试剂反应。与之相反，在配合物(C_6H_6)$Cr(CO)_3$ 中，由于三个 CO 配体的存在，$Cr(CO)_3$ 片段是非常好的电子受体，降低了芳环上的电子密度，使得配位的 C_6H_6 能接受亲核

61

进攻而不接受亲电进攻。Cp 基团和有机膦都是强的给电子体，式 2.19 中的乙酰基 **2.21** 表现为卡宾(第 11 章)形式 **2.21b**。**2.21b** 能接受亲电进攻得到**2.22**。以上这些由于与金属键合而使典型反应模式发生逆转的情形称为极性反转(umpolung)。



(2.19)

2.6.1 配体极化

如果 L_nM 的电子性质处于中间范围，既是 σ-电子受体，也是 π-电子给体，可以发现在 $L_nM—Q$ 中，Q 的性质与自由状态时仅略有差异。事实上，配体仍由于极化而被强烈活化。从配体到金属的 σ-给予通常减少了配体配位原子上的电子密度，但是来自金属的 π-反馈作用可导致远端原子的电子密度增加。分子氮 N_2 就是一个很好的例子，自由配体时是非极性的，且众所周知是非常惰性的。在分子氮配合物 $L_nM—N'\equiv N''$ 中，对金属的 σ-给予来自于 N′上的孤对电子。金属的反馈进入到属于 N′和 N″的 π^*-反键轨道。这意味着与金属键合后，N′倾向于带正电荷而 N″带负电荷，极化作用增强了反应性，使 N″能质子化而 N′能接受亲核进攻。

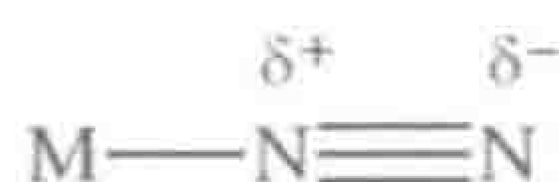


表 2.8 总结了一些常规的情况。如果一个配体通常与亲核试剂反应，我们能通过将其与亲核性的金属键合使之失活。这样金属能作为一个保护基。对亲核进攻惰性的配体能通过与亲电的金属键合使之活化。保护需要使用化学计量的金属才有效，因此并不常用，然而活化仅仅需要催化量就足够了。

62

表 2.8 金属片段的电子性质如何影响反应性

自由配体的性质	ML_n 片段的性质		
	σ-酸	极　化	π-碱
接受亲电进攻	降低反应性	可能增强反应性	增强
接受亲核进攻	增强反应性	可能增强反应性	禁止
不反应	可能允许亲核(nu.)进攻	可能允许亲核(nu.)和亲电(el.)进攻	可能允许亲电(el.)进攻

矛盾的是，较强的 M—L 键不总是能导致较强的配体活化。例如，与金属弱成键的 H_2(1.11 节)其酸化程度最高。自由 H_2的 pK_a值接近 35，与金属键合的 H_2配体 pK_a值为 0～20，弱键合的 H_2配体是酸性最强的。这是由于 M—H_2键的强度很大程度上取决于 π-反馈的程度，但较强的 π-反馈降低了 H_2上由于对金属的 σ-给予所产生的正电荷。

2.6.2　游离≠键合

通过键合形成 L_nM—Q 来修饰配体 Q 的性质是一种非常通用的方法。关于自由的有机卡宾、二烯或其他物种性质的知识可能会误导人们对它们配合物性质的了解。例如，二烯与亲二烯体发生 Diels-Alder 反应，但是二烯配合物不能发生这一反应。从某种程度上说，该配合物已经是一个 Diels-Alder 加合物，金属是亲二烯体。

形成配合物使金属离子和配体的性质都发生了巨大的改变。例如，简单盐如醋酸盐中的 Co(Ⅲ)具有非常强的氧化性，甚至能氧化碳氢化合物。Werner 的工作表明 Co(Ⅲ)离子的这种强氧化性大部分能通过键合六个氨而被终结。在所得产物$[Co(NH_3)_6]^{3+}$离子中六个强的 σ-给电子配体稳定了 Co(Ⅲ)状态。相反地，元素 Mo 或 Fe 是强还原性的，$Mo(CO)_6$和 $Fe(CO)_5$也是 M(0)，却是空气稳定的，仅具有适中的还原性，这是因为 CO 通过反馈作用带走了金属的电子密度，因而很好地稳定了 M(0)状态。

最后，电子给体和电子受体仅是一种相对概念。在配合物 L_nM—H 中，氢配体没有携带强的正或负电荷，我们可将其看作由 $L_nM^+ + H^-$，$L_nM\cdot$ + H· 或者 $L_nM^- + H^+$ 产生。我们必须认为 H^-对于 L_nM^+是一个强的给电子体，H^+对于 L_nM^-是强的电子受体，以及相对于 $L_nM\cdot$，H· 两者都不是。通常将 L_nM—H 假设成离子模型，并采用第一种断裂方式，但这一假设在文献中往往不加以说明。

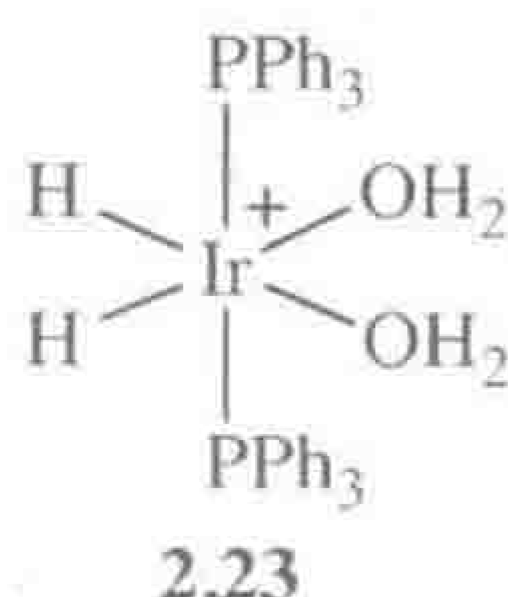
63

2.6.3　共生和反共生效应

在共生效应(symbiotic)中，硬配体倾向于形成离子性的 M—L 键，与软配体的情况相比，L 保持了较负的电荷，金属离子保持了自己较多的正电荷，因此能吸引额外的硬配体，如第一过渡系 *d* 区金属$[M(OH_2)_6]^{2+}$离子。相反地，与软配体键合使金属变得更软，从而能进一步结合其他软配体，如$[Fe(CN)_6]^{4-}$。

反共生效应(antisymbiotic)也称作反位厌恶(transphobia)[19]，适用于软金属上具有高反位效应的一对软配体。当可以选择时，这些配体有很强的趋势避免相互处于反位，而是相互成顺式，并倾向于处于低反位效应、硬配体的反位。**2.23** 的结构说明了这一点：软的 H 配体倾向于相互处于顺式，并处于硬配体 H_2O 的反位。sd^n模型(1.8 节)需要处于反位的软配体组合在与金属

形成共价键时发生竞争，因此将 H_2O 处于反位使得每个 H 可以垄断自己轴向的共价成键。



2.23

2.7　金属间的差异

金属的变化显著影响了所得配合物的性质。从周期表左侧向右，元素的电负性明显增大。电子填充的轨道一开始位于较高能量处，随着向右移动，能量逐渐下降。表 2.9 反映了这一趋势，表中列出了 *d* 区金属的 Pauling 电负性。前过渡金属是电正性的，所以容易失去它们所有的价电子。这些金属因此往往处于最高可允许氧化态，例如 d^0 的 Zr(Ⅳ)和 Ta(Ⅴ)。较低的氧化态，如 d^2 的 Zr(Ⅱ)和 Ta(Ⅲ)，非常容易被氧化，因为有两个电子位于能量相对较高的 *d* 轨道中，很容易转移给氧化剂或通过反馈作用转移到一个不饱和配体的 π^*-轨道中。这使得 d^2 前过渡金属离子对空气敏感，具有很强的 π-碱性。需要反馈作用来稳定的配体如 CO、C_6H_6 和 C_2H_4，仅能与 d^0 金属形成很弱的键，但与 d^2 或更高构型金属可以形成强键。

64

表 2.9　过渡金属元素的 Pauling 电负性①

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1.3	1.5	1.6	1.6	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1.2	1.3	1.6	2.1	1.9	2.2	2.3	2.2	1.9
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1.1	1.3	1.5	2.3	1.9	2.2	2.2	2.3	2.5

① 镧系和锕系：1.1～1.3。重要配体原子的电负性：H，2.2；C，2.5；N，3.0；O，3.4；F，4；Si，1.9；P，2.2；S，2.6；Cl，3.1；Br，2.9；I，2.6。所有元素的有效电负性将被它们的取代基所改变，例如，烷基 C、烯基 C 和丙炔 C 的电负性分别是 2.5、2.75 和 3.3。

相反地，后过渡金属是电负性相对较强的，倾向于保留它们的价电子。低氧化态，如 d^8 Pd(Ⅱ)，比较稳定，而更高氧化态，如 d^6 Pd(Ⅳ)，通常不太稳定，倾向于寻找途径回到 Pd(Ⅱ)状态，即它们具有氧化性。反馈作用不像前过渡 d^2 金属那么显著，因此任何不饱和配体与弱的 π-给体 Pd(Ⅱ)键合后倾向于积累一个正电荷。正如我们将在 8.3 节看到的，这使得配体能接受亲核进攻，成为有机合成领域许多重要应用的基础。

真实电荷

金属上真实电荷的趋势可以从金属羰基化合物在红外光谱中的振动频率 ν(CO)估计。预计具有高负电荷的金属向键合的 CO 反馈，引起 ν(CO)降低。表 2.10 显示了 ν(CO)是如何变化的。最大幅的下降(约 115 cm^{-1})是由增加一个净正电荷所引起的，阳离子具有弱的 π-碱性①。接下来是用非 π-电子受体的氨基配体代替 CO 所引起的，每替代一个约降低 45 cm^{-1}。具有较少的给电子配体使反馈作用显著减少，而改变金属效果并不明显。为了更好地进行对比，采用四羰基系列，发现族数每增加一，会引起 ν(CO)增加约 30 cm^{-1}。后过渡金属不是很有效的 π-给体，核电荷的增加稳定了 d 轨道，降低了金属的碱性。奇怪的是，沿着同一族向下，变化却很少，这也许是更重的金属 d_π轨道碱性更强、但更弥散②这两个相反效应互相抵消的结果。

表 2.10　改变金属、净离子电荷以及配体对金属羰基化合物在红外光谱中 ν(CO)的影响

沿周期表横向变化的金属					
$V(CO)_6$ 1 976	$Cr(CO)_6$ 2 000	$Mn_2(CO)_{10}$ 2 013 (av)①	$Fe(CO)_5$ 2 023 (av)①	$Co_2(CO)_8$ 2 044 (av)②	$Ni(CO)_4$ 2 057
	$Cr(CO)_4$ 1 938③		$Fe(CO)_4$ 1 995③		$Ni(CO)_4$ 2 057

沿周期表纵向变化的金属		
$Cr(CO)_6$ 2 000	$Mo(CO)_6$ 2 004	$W(CO)_6$ 1 998

在等构离子系列中改变离子电荷			
$[Ti(CO)_6]^{2-}$ 1 747④	$[V(CO)_6]^-$ 1 860④	$Cr(CO)_6$ 2 000	$[Mn(CO)_6]^+$ 2 090

用非 π-电子受体胺替换 π-电子受体 CO			
$[Mn(CO)_6]^+$ 2 090	$[(MeH_2N)Mn(CO)_5]^+$ 2 043 (av)	$[(en)Mn(CO)_4]^+$ 2 000 (av)	$[(dien)Mn(CO)_3]^+$ 1 960

① 几个吸收带的平均值。
② 没有 CO 桥的异构体。
③ 不稳定的物种，仅在低温介质的研究中观察到。
④ 吸收带的位置可能由于抗衡离子与 CO 的氧作用而有所降低。
注：1. 所有数据的单位都是 cm^{-1}。
　　2. en = $H_2NCH_2CH_2NH_2$；dien = $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$。

---

① 译者注：原著删减修改时，上下文没有对应，导致引入错误。应为“最大幅的下降(约 115 cm^{-1})是由增加一个净负电荷所引起的，阴离子具有强的 π-碱性”。

② 译者注：原著可能错误，金属 d 轨道碱性更强、更为弥散均有利于反馈。

与第二、第三过渡系金属类似物相比，第一过渡系金属具有较低的 M—L 强度和晶体场分裂能。它们更倾向于 1e 氧化还原变化而不是 2e 的氧化还原过程，后者是第二、第三过渡系经常发生的反应。最后，第一过渡系金属不像第二、第三过渡系金属那样容易达到高氧化态。Mn(Ⅴ)、(Ⅵ)和(Ⅶ)(如 MnO_{4-})很少见，通常是强氧化性的；Re(Ⅴ)、(Ⅶ)较常见，相应配合物(如 ReO_{4-})不具有强氧化性。

66

- 根据 d^n 构型(式 2.15)、价电子数(式 2.7)以及配位数(2.5 节)对配合物进行分类；d^6、18e 的八面体配合物最为常见。
- 特定的 d^n 构型是与特定的几何构型相关联的(表 2.7)。
- 与金属配合显著改变了配体的性质，甚至能逆转在自由有机配体状态时所具有的常规反应模式(2.6 节)。
- 用立体位阻因素稳定活泼物种是金属有机化学中的一个标准策略。

参 考 文 献

1. G. Parkin, Classification of organotransition metal compounds, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, eds. D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree, Elsevier, Amsterdam, 2007, Vol. 1.
2. M. L. H. Green and G. Parkin, *J. Chem. Educ.*, 2014, in press.
3. *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations* 2005, eds. N. G. Connelly et al., RSC Publishing, Cambridge, UK.
4. H. Kameo, Y. Hashimoto, and H. Nakazawa, *Organometallics*, **31**, 4251, 2012.
5. J. S. Anderson, M. -E. Moret, and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 534, 2013.
6. S. R. Daly, P.M.B. Piccoli, A. J. Schultz, T. K. Todorova, L. Gagliardi, and G. S. Girolami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3379, 2010.
7. J. D. Smith, T. P. Hanusa, V. G. Young Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **123**, 6455, 2001.
8. M. D. Walter, P. S. White, and M. Brookhart, *New J. Chem.*, **37**, 1128, 2013.
9. Y. Gong, M. Zhou, M. Kaupp, and S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7879, 2009.
10. D. C. Powers and T. Ritter, *Nature Chem.*, **1**, 302, 2009.
11. L. M. Mirica and J. R. Khusnutdinova, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 299, 2013.
12. F. Weinhold and C. Landis, *Valency and Bonding*, Cambridge University Press, New York, 2005.
13. A. G. Algarra, V. V. Grushin, and S. A. Macgregor, *Organometallics*, **31**, 1467, 2012.
14. Y. Yan, P. Chandrasekaran, J. T. Mague, S. DeBeer, S. Sproules, and J. P. Donahue, *Inorg. Chem.*, **51**, 346, 2012.

15. O. R. Luca and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1440, 2013; W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 343.
16. B. G. Hashiguchi, K. J. H. Young, M. Yousufuddin, W. A. Goddard III, and R. A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12542, 2010.
17. C. W. Machan, A. M. Spokoyny, M. R. Jones, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3023, 2011.
18. P. Cheliatsidou, D. F. S. White, B. de Bruin, J. N. H. Reek, and D. J. Cole-Hamilton, *Organometallics*, **26**, 3265, 2007.
19. A.-J. Martínez-Martínez, J. Vicente, and M.-T. Chicote, *Organometallics*, **31**, 2697, 2012.

67

思 考 题

关于回答问题的说明

在金属有机反应中所假设的任何中间体具有合理性是很重要的，它是否具有合适的电子数、配位数和氧化态？如果是唯一一个已知的 Rh(Ⅴ)羰基化合物，它可能仍需要被质疑。我们还需要检查有机片段是否也是合理的。有时，学生写示意图而没有考虑结构中含有五价的碳，此外需要指出每个配体的齿合度。其他观点参见 p473(原著页码)。

2.1　请指出以下结构的电子数、形式氧化态以及 d^n 构型：$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$、$PtCl_2(NH_3)_2$、$[PtCl_4]^{2-}$、$(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$、$[(R_3P)_3Ru(\mu-Cl)_3Ru(PR_3)_3]^+$、$[ReH_9]^{2-}$、$CpIrMe_4$、$TaMe_5$、$(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ 和 $MeRe(O)_3$。

2.2　有一个配合物与经验式 $(CO)_3ReCl$ 对应，不需要其他额外的配体，如何获得 18e 构型？

2.3　经验式为 $Cr(CO)_3(C_6H_5)_2$ 的配合物如何能获得 18e 构型？

2.4　配合物 $Ti(\eta^2-MeN{=}CH{-}CH{=}NMe)_2$ 中金属与氮螯合。我们应分配给 Ti 什么氧化态？有其他可能的替代分配方案吗？

2.5　请使用一种不同于问题 2.1 使用过的模型(离子或共价)，计算问题 **2.1** 中配合物的价电子数。

2.6　如果存在 $(CO)_5Mn{-}Mn(CO)_5$，推断可用于计算 M—M 键电子数的规则。证明该规则也适用于 $Os_3(CO)_{12}$，其含有三个 Os—Os 键且仅含有末端羰基。你认为 $Rh_4(CO)_{12}$ 最可能具有什么结构？

2.7　请指出将 $[CH_3NH_3]^+$ 看作是氨的配合物时，怎样计算其碳原子的价电子数？$CH_2{=}C{=}O$ 中的亚甲基碳能采用相同的方式处理吗？

2.8　水有两对孤对电子。假如存在以下配合物：$[IrH_2(PPh_3)_2(OH_2)_2]^+$、$[Os(\eta^6-C_6H_6)(OH_2)_3]^{2+}$，请判断通常需要计算两对还是仅其中的一对电子。

2.9　丙酮能以 η^2(通过 C 和 O)以及 η^1 的形式键合。你认为这两种方式的电子数相同还是不同？你预计什么样的金属片段更倾向于与丙酮作为(a) η^1 配体，(b) η^2 配体键合？这些键合方式能增强羰基接受亲核进攻的倾向吗？

2.10　请预测 $Cp_2W(CO)_2$ 中每个 Cp 以及 $[Pd\{(PPh_2CH_2CH_2)_3CPh\}_2]^{2+}$ 中每个"三膦配体"的齿合度。

2.11　请指出下列在溶液中处于平衡状态的两个物种的氧化态、d^n 构型以及价电子数。



$$W(\eta^2-H_2)(CO)_3(PR_3)_2 \rightleftharpoons W(H)_2(CO)_3(PR_3)_2$$

第 3 章

烷基化物和氢化物

金属烷基化物和金属氢化物①属于最简单的金属有机物种。然而过渡金属烷基化物一直非常罕见，直到二十世纪六七十年代人们了解了影响其稳定性的规律之后才开始有较多报道。这些规律对于我们学习金属烷基化物是很好的切入点，它们引入了一些最重要的金属有机反应，我们将在后续章节详细学习。了解了金属烷基化物之后，我们将继续介绍金属氢化物以及金属二氢化物，这些化合物都有着重要的应用，相关内容将在后续讨论。

3.1 烷基和芳基化物

金属烷基化物的故事开始于主族元素。1757 年，Louis Cadet（1731—1799）合成出有着可怕恶臭的氧化二甲胂（cacodyl oxide，卡可基氧；希腊语 kakos＝坏），后来由 Robert Bunsen（1811—1899）证明是$Me_2As—O—AsMe_2$。由于砷属于半金属，因此真正的金属烷基化物是在 Edward Frankland（1825—1899）工作的后期才为大家所熟知的，现在 Frankland 被认为是金属有机化学的奠基人。1848 年，在尝试用乙基碘化物与金属锌反应制备乙基自由基的过程中，Frankland 得到了一种无色液体，后经证明是二乙基锌。当向其中加入水时，数英尺高的绿蓝色火焰从样品管中喷射而出[1]。然而，直到 1900 年 Victor Grignard（1871—1935）发现了烷基镁卤试剂 RMgX，金属有机化学才开始通过在有机合成中得以应用而产生重大影响。之后 Grignard 也因为他的这项博士研究工作获得了诺贝尔奖。从 1914 年开始，有机锂试剂的发展主要与 Wilhelm Schlenk（1879—1943）的工作有关，1930 年之后则主要与 Karl Ziegler（1898—1973）的工作相关。Ziegler 在展示有机铝试剂的应用方面也起到了关键作用；现在，这些化合物已用于许多商业化生产过程，但不是常见的实验室试剂。

3.1.1 金属烷基化物作为稳定的碳负离子

格氏试剂 RMgX 提供了亲核性烷基基团 $R^{\delta-}$ 的第一个通用来源，与亲电性烷基基团 $R^{\delta+}$ 互补，后者很久以前即能从烷基卤化物获得[2]。在离子模型

① 译者注：原著用“烷基”表示“金属烷基化物”，用“氢化物”表示金属氢化物。为避免误解，本书中均加上了“金属”一词。之后各章节也是如此。

中，金属烷基化物是由烷基阴离子和金属阳离子组成的。因此，依据所涉及金属的电负性，烷基阴离子被稳定至不同的程度。电正性的第 1～2 族金属以及 Al 和 Zn 的烷基化物有时被称作极性金属有机化合物，因为其烷基阴离子仅受到了弱的稳定作用，仍然保持了大部分自由阴离子强亲核性和碱性的性质。所有极性金属烷基化物都与痕量的湿气反应，使 M—C 键水解为 M—OH 并释放出 RH。遇空气也容易发生氧化，因此极性金属烷基化物必须隔离空气和水保存。前过渡金属如 Ti 和 Zr 的烷基化物，对水和空气也非常敏感，但是当我们沿着元素周期表向“东南”移动、移向电正性较小的金属时（见表 2.9），相应的金属烷基化物变得很不活泼；当到达 Hg 时，Hg—C 键非常稳定，以至于 $[Me—Hg]^+$ 阳离子甚至在热硫酸中仍极其稳定。从典型离子型、纯碱性的 $NaCH_3$，经高极性共价型 Li 和 Mg 的烷基化物，到共价型后过渡金属烷基化物，沿着这一顺序相应烷基的亲核性依次减弱，显示出变换金属所产生的有力影响（图 3.1）。

71

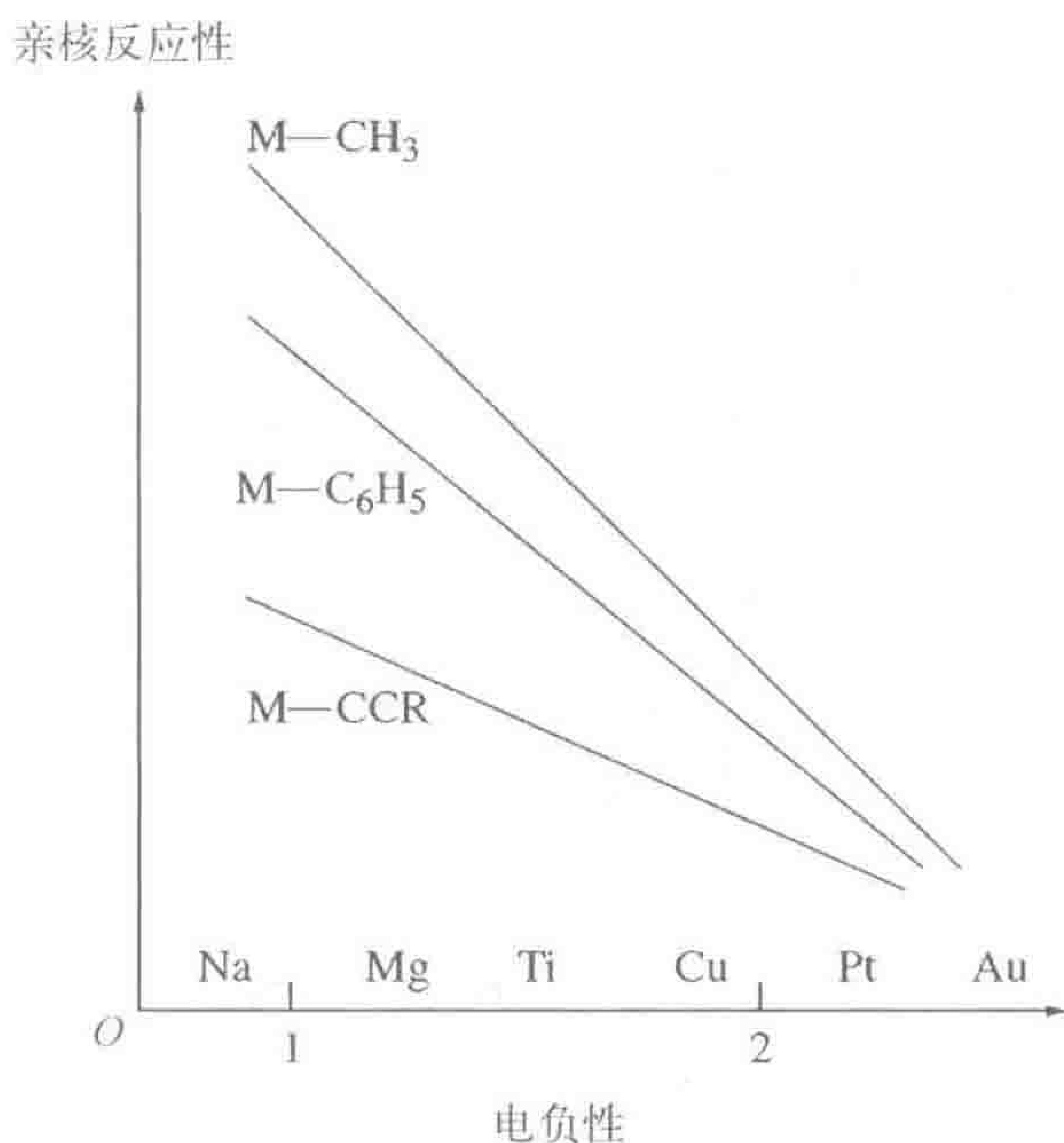


图 3.1　烷基自身以及金属电负性对主族、过渡金属烷基化物与质子或空气氧化的亲核反应性影响的定性示意图。改编自参考文献[2]

R 基团的稳定性也起着重要的作用，作为 sp^3 杂化离子，CH_3^- 本质上是最活泼的。而移向 sp^2 杂化的 $C_6H_5^-$，特别是移向 sp 杂化的 $RC{\equiv}C^-$ 时，其碳上孤对电子随着 s 轨道成分的增加而越来越稳定，固有反应活性降低。这一变化趋势使得相应碳氢化物的酸性增强，如 CH_4（$pK_a = \sim 50$）、C_6H_6（$pK_a = \sim 43$）、$RC{\equiv}CH$（$pK_a = \sim 25$），使 $RC{\equiv}C^-$ 成为最稳定、反应活性最低的阴离子。

在主族金属烷基化物成功合成之后，人们多次尝试合成过渡金属烷基化物。Pope 和 Peachey 在 1909 年合成出的 Me_3PtI，是一例早期分离得到的稳定 *d* 区金属烷基化物。在二十世纪二十到四十年代期间，进行了更多这类烷基化物的合成尝试，但都以失败告终。这一情况非常令人不解，因为当时几乎每个非过渡金属元素都能形成稳定的金属烷基化物。早期的这些失败阻碍了进一步的研究，并使人们认为过渡金属—碳键一定异常的弱。事实上，我们现在知道此类 M—C 键其实很强——典型的键强为 30～65 cal/mol①(1 cal＝4.18 J)。由于存在几种容易发生的分解途径，使得许多过渡金属烷基化物在动力学上不稳定。因此，合成的失败应归咎于动力学而非热力学。幸运的是，通过调控 L_nM—R 体系来阻断分解途径比增加键强要容易得多。为了能够设计出稳定的烷基化物，我们必须了解这些分解途径并知道如何阻止它们发生。

要时刻谨记我们现在的一些观点可能是错误的。教科书总是只传授一些经过长期检验得以保留的概念，而忽略了这些概念的历史发展过程；作为对这种情况的更正，有两位作者收集了科学界曾经被强烈拥护后来却被证明是错误的观点[3]。

72

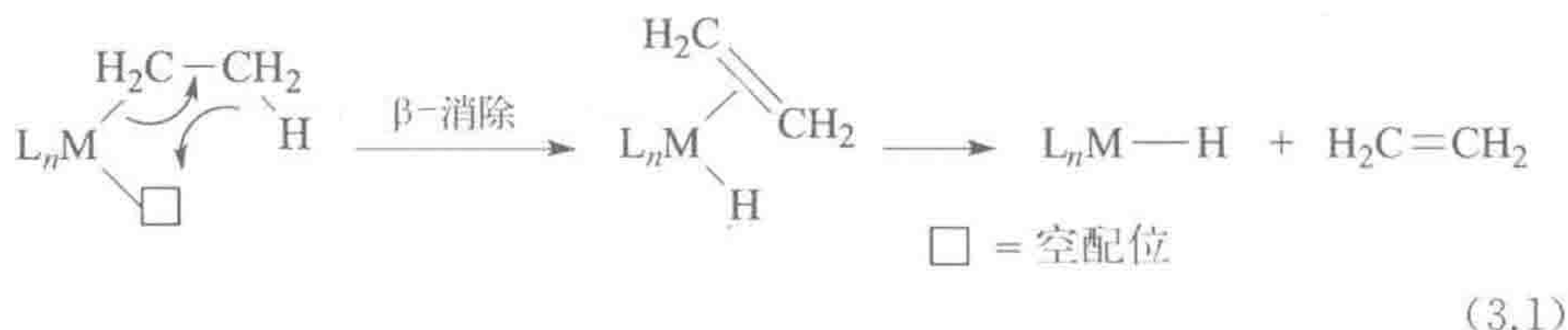
3.1.2 β-消除②

β-消除是金属烷基化物最主要的分解途径(式 3.1)，它将金属烷基化物转化为金属氢化物与烯烃的配合物，该过程通常伴随着烯烃的脱除。当下述所有条件成立时，即可发生 β-消除，我们将在 7.5 节详细讨论：

(1) 烷基的 β-碳上必须有 H 取代。

(2) M—C—C—H 单元必须能够采取大致共平面的构象，使得 β-H 能接近金属。

(3) 金属上必须容易获得与烷基呈顺式构型的空配位，这里用□表示，如 18e 配合物通过失去一个不稳定的配体得到空配位。



(3.1)

这些是必需条件，因为反应中是烷基的 β-H 以 H^- 形式转移至金属的顺式空配位处形成 M—H 键，从而生成 *cis*-M(H)(烯烃)中间体或产物。转移过程的几何结构要求具有顺式共平面的 M—C—C—H 排列。消除反应被认为是一个协同过程，即 C—H 键的断开与 M—C 键和 M—H 键的形成同时发

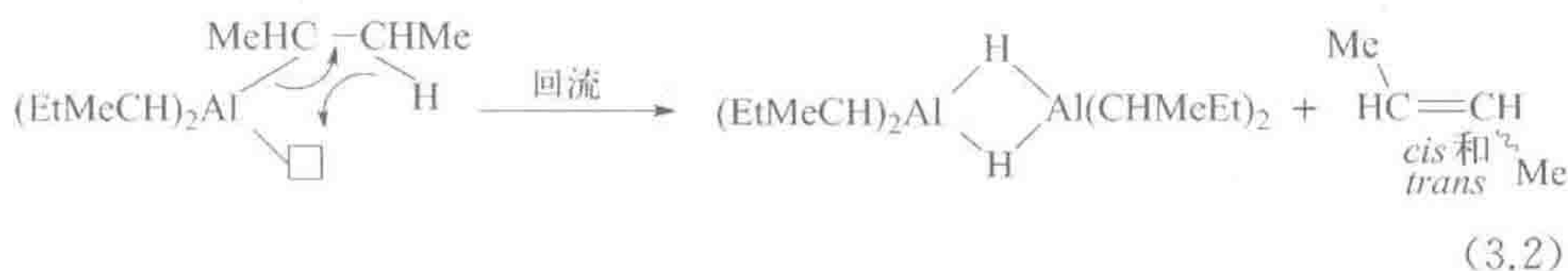
① 译者注：原著有误，根据其第四、五版，应为 kcal/mol。

② 译者注：本节指 β-H 消除，本书中也主要指 β-H 消除。

生。d^2金属或者更高电子数金属的烷基化物发生β-H消除的速率比d^0以及主族金属要快得多，这可能是因为只在d^2金属或者更高电子数金属中存在的反馈作用能促进具有C—H…金属σ-键(1.11节)中间体的形成，金属的电子“反馈”进入C—H σ^*-反键轨道，削弱了C—H键，同时反馈作用也能稳定过渡态中刚形成的烯烃。

对空配位的需求并不是由于立体位阻的影响，而是必须有空轨道接受从β-C—H键迁移过来的一对电子。金属氢烯烃配合物$L_nM(H)$(烯烃)的价电子数比最初的金属烷基化物$L_nM—R$多2e。因此，与16e金属烷基化物相比，18e金属烷基化物非常不容易发生β-消除，因为前者得到18e金属氢烯烃配合物，而后者需要经历一个20e的中间体。尽管烯烃往往随后会解离，我们仍然需要稳定产生金属氢烯烃中间体的过渡态以使反应加快。18e金属烷基化物是配位饱和的，没有空轨道可以提供。有些18e金属烷基化物确实可以发生β-消除，但首先需要解离一个2e的配体。主族金属烷基化物也可以发生β-消除(如式3.2)，但往往要慢得多。

73



(3.2)

3.1.3　稳定的烷基化物

Wilkinson在1973年合成的WMe_6是一个大惊喜。从该化合物我们了解到只要烷基没有β-H，甚至仅有12个价电子的配合物也是动力学稳定的。由WMe_6的水解热得到的平均W—C键能为39 kcal/mol，从而否定了“弱M—C键”的假设[4]。

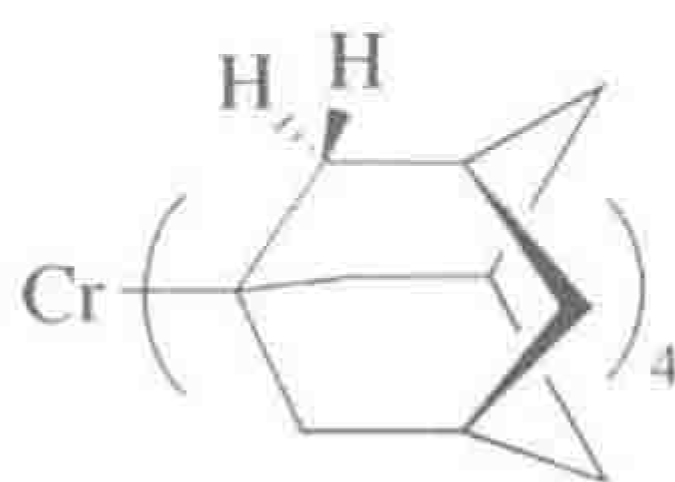
为了得到动力学稳定的金属烷基化物，必须阻断发生β-消除的途径。这可以通过以下方法实现：

(1) 不含β-H的金属烷基化物：

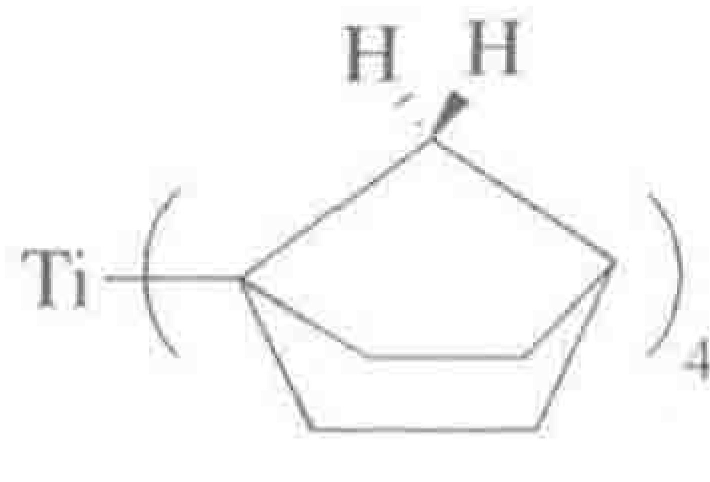
WMe_6、$Ti(CH_2Ph)_4$、$W(CH_2SiMe_3)_6$、$TaCl_2(CH_2CMe_3)_3$、$C_2F_5Mn(CO)_5$、$LAuCF_2CF_2CH_3$、$Pt(C{\equiv}CCF_3)_2L_2$、$Pt(CH_2COMe)Cl(NH_3)_2$以及$(CO)_4(PR_3)ReCH_2OMe$

(2) 金属烷基化物中的β-H不易靠近金属：

(a) 由于M—C—C—H不能形成顺式共平面排列



3.1

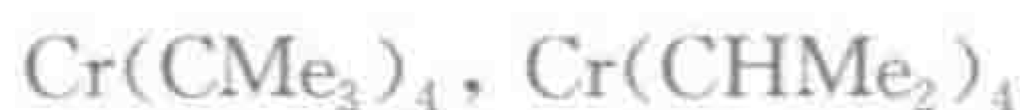


3.2



3.3

(b) 由于立体位阻太大阻碍了 β-H 靠近金属



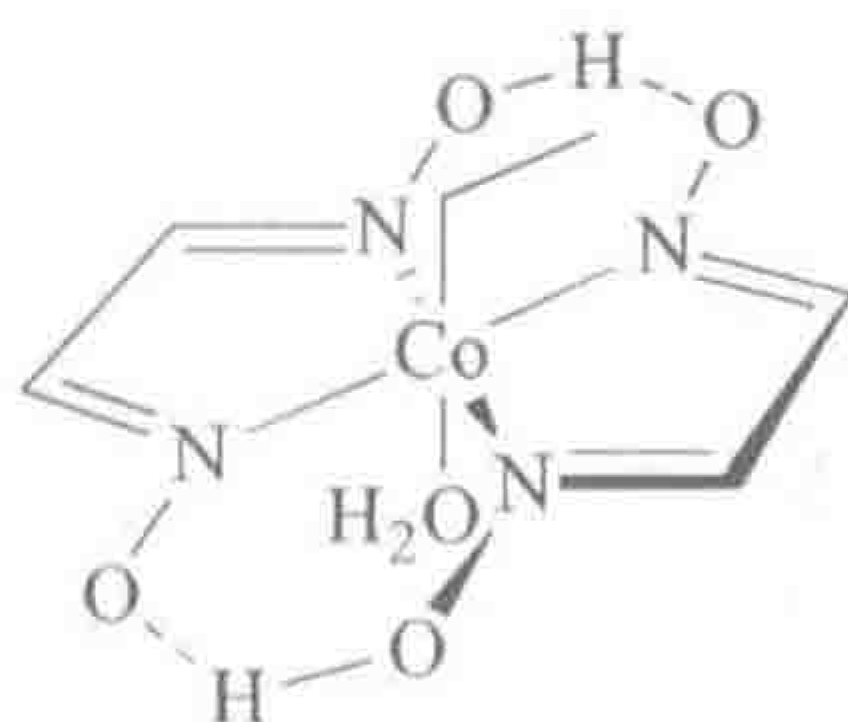
(c) 由于 β-消除的产物不稳定



(d) 由于碳的 120° sp^2 杂化角度导致长的 M⋯β-H 距离



(3) 具有牢固键合配体的 18e 烷基化物(没有合适的空配位)：



3.6



3.4



3.5

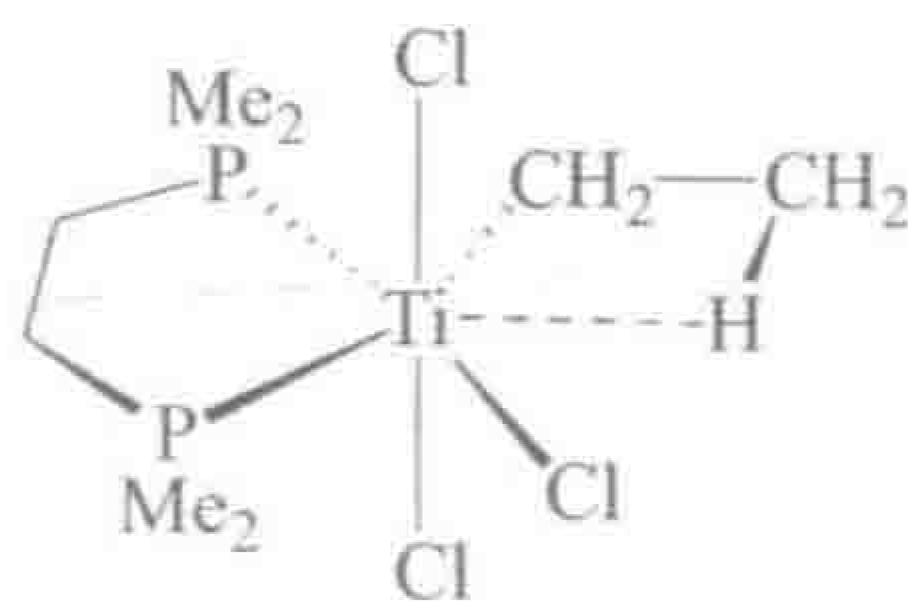


3.7



3.8

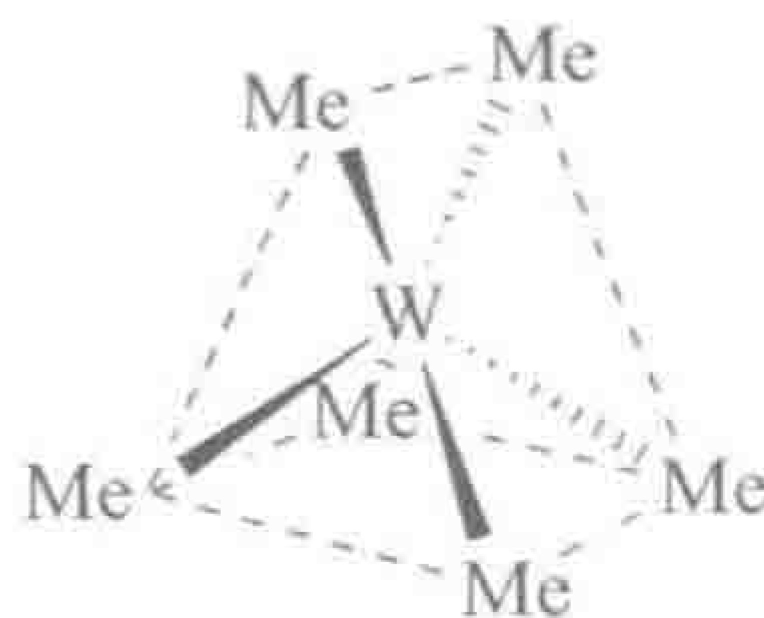
(4) 一些 d^0 金属的烷基化物：



3.9

化合物 **3.1** 和 **3.2** 如果发生 β-消除，将会产生受到“禁阻”的 *anti*-Bredt 规则桥头烯烃，因为这时 C=C 双键将发生扭曲。化合物 **3.3** 中的环必须严重折叠才能使 β-C—H 接近金属，虽然不是严格禁止，但也很难发生 β-消除。当化合物 **3.6** 中的 H_2O 配体解离后，形成的空配位为反式而不是顺式的。

进一步深入研究 WMe_6 使人们得到了另一个大的惊喜。正如 Albright 和 Eisenstein 对所有 d^0 MX_6 物种(仅当 X≠π-电子给体)所预测的那样，WMe_6 具有罕见的 12e 三角棱柱体结构 **3.10**，而不是六配位化合物常见的八面体结构。三角棱柱体结构也对应于 sd^5 杂化，而这与 1.8 节中 sd^n 模型所预期的一致[5]。



3.10

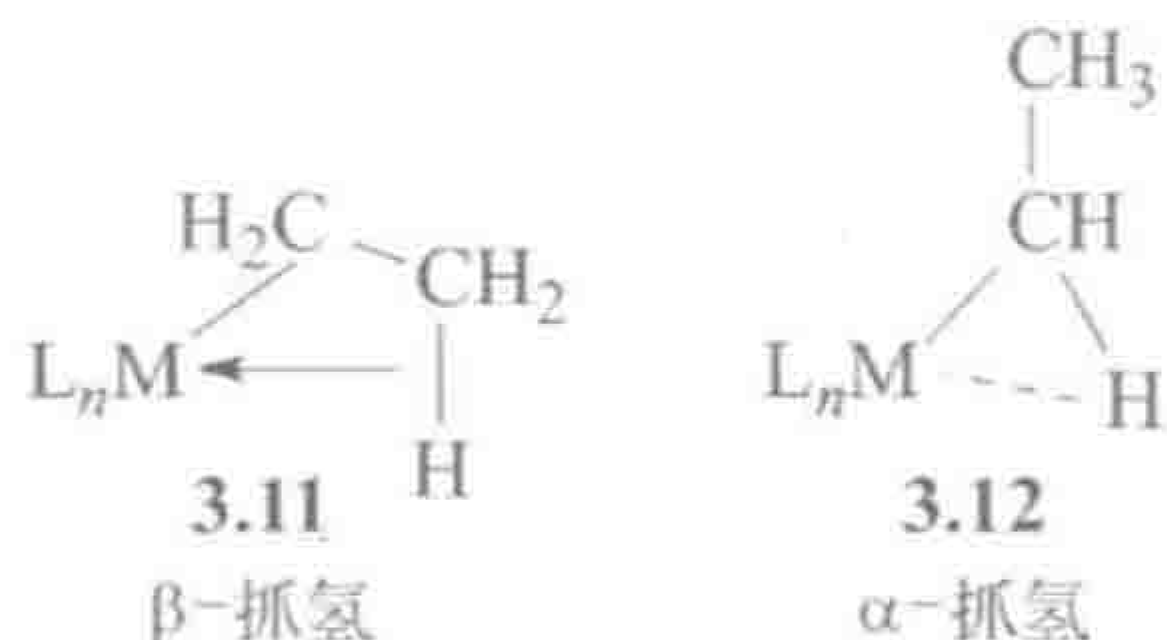
3.1.4　抓氢烷基化物

在一些化合物中，大部分条件都能满足，但仍不发生β-消除。**3.7** 中β-C—H键已经接近β-消除的过渡态，但反应却停留在了这一步，这是因为在d^0金属中，没有d电子可以反馈给C—H σ^*-轨道，而该过程将导致C—H键完全断裂。这类抓氢(agostic)金属烷基化物可以通过X-射线或中子晶体结构的研究以及核磁共振氢谱中抓氢键的氢向高场移动进行检测。核磁共振谱中偶合常数J(C, H)以及红外光谱中振动频率ν(CH)的降低是抓氢体系C—H键键级降低的特征表现[6]。抓氢C—H键通常在基于结构研究的配位不饱和物种中以及在理论的过渡态中见到。

75

先前我们提及金属需要具有一个2e的空配位(空d轨道)用于β-消除，现在我们知道还需要一对可用的电子(一个充满的d轨道)通过向C—H σ^*-轨道反馈来断开C—H键。这些要求与键合一个软配体如CO所需的条件非常相似。两个过程都需要金属同时具有σ-酸性和π-碱性。键合CO时，这类π-反馈键使CO的键级降低。在金属烷基化物的β-C—H键中，π-反馈键可以使C—H键断裂生成金属氢烯烃配合物而将C—H键级降至0。或者说，如果金属是一个好的σ-酸，却是一个差的π-碱，那么就可能形成抓氢体系，其抓氢C—H键只是被削弱，但没有完全断开。金属有机化学的许多典型反应需要金属同时具备σ-酸和π-碱双重性质。这就是为什么具有部分填充d轨道的过渡金属能发生此类反应的原因之一。

理论研究表明[7]，σ-配合通过将C—H成键电子给予金属促使形成β-抓氢作用(**3.11**)。在α-抓氢结构中(**3.12**)，这一作用的贡献很少，特别对于α-抓氢结构更为普遍的前过渡金属烷基化物而言更是如此。相反地，烷基通过旋转使其与整个L_nM片段的相互作用最大化。因此，当一个烷基发生扭曲变形使其C—H键比正常情况下更接近金属时，我们就可以定义其为抓氢烷基，不需要指明伴随有σ-配合作用。



3.11　β-抓氢　　**3.12**　α-抓氢

3.1.5　其他基团的β-消除

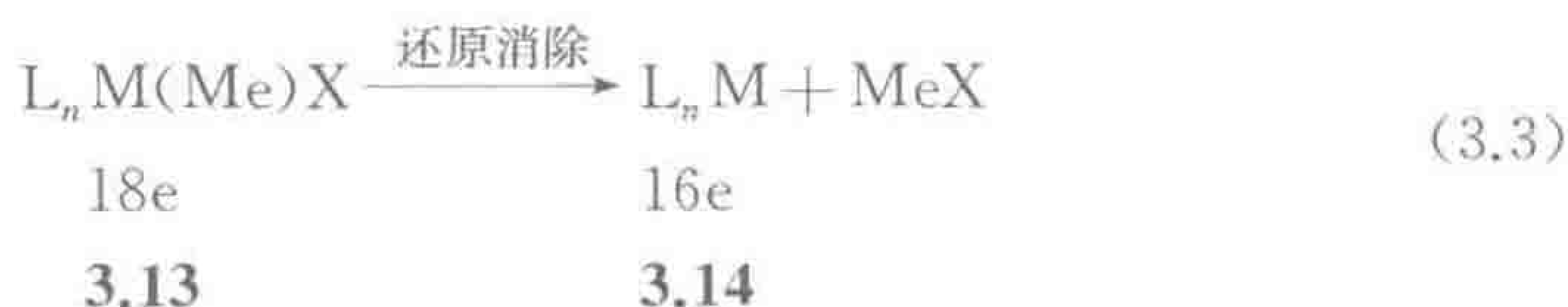
只有镧系、锕系和其他前过渡金属具有强的M—F键而有利于氟烷基的β-F消除反应。后过渡金属形成弱的M—F键(图1.10)，因而生成稳定的氟烷基化物；不仅因为这些配体没有β-H，而且这类配合物的M—C键强度也

76

很高,这是因为它们的 α C—F σ*-轨道可以作为 π-电子受体接受来自后过渡金属的电子(4.2 节中 M—PF_3 也是这种情况)。C_6F_5 基团也与后过渡金属形成很强的 M—C 键,其 *o*—F 取代基的影响占主导[8a]。此外,(porphyrin)$RhCH_2CH_2OH$ 可以消除一分子 C_2H_4 生成高活性的(porphyrin)RhOH[8b]①。

3.1.6 还原消除

金属烷基化物第二种常见的分解途径是还原消除(Reductive Elimination, RE;见式 3.3: X=H、Ph……),该反应在第 6 章会详细介绍[9]。它是指形式氧化态减少两个单位而使金属被还原的反应。原则上,对于所有金属烷基化物,包括 d^0 或 18e 构型化合物,只要存在一个稳定的氧化态,其相对于反应起始烷基化物的氧化态被还原了 2 个单位,该烷基化物就能发生还原消除反应。实际上在很多情况下并没有发生还原消除反应。例如,若 **3.13** 中 X 是一个卤素,则相应的 **3.13** 在热力学上非常稳定,使式 3.3 的反应平衡倾向于 **3.13** 一侧。



$$L_nM(Me)X \xrightarrow{\text{还原消除}} L_nM + MeX \tag{3.3}$$

18e **3.13** → 16e **3.14**

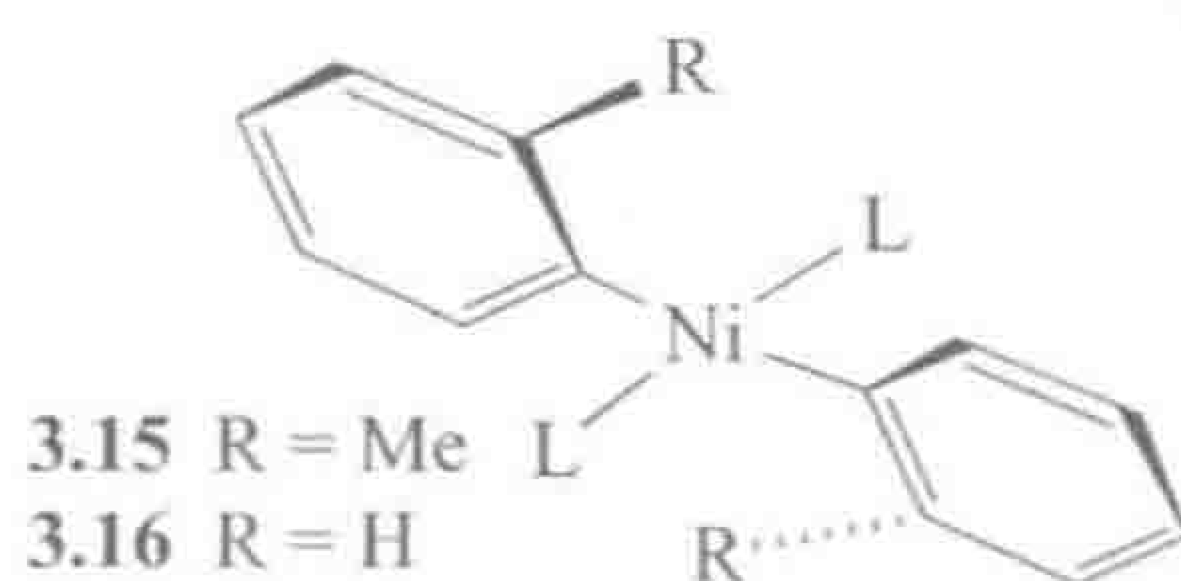
另一方面,如果 X=H,该反应在动力学和热力学上都是有利的,因此顺式烷基氢化物通常通过还原消除反应发生分解。当 X=CH_3 时,热力学因素仍有利于还原消除反应,但反应在动力学上显著减缓。当反应涉及 H 时,往往比涉及其他任何基团的反应要快得多;H 没有可以起到排斥作用的孤对电子或者取代基,而且它的 1*s* 轨道在过渡态中可以从任何角度成键或者使键断裂。而 CH_3 基团的 sp^3 轨道是指向金属的,因此在过渡态中轨道的重叠往往更差些。

3.1.7 从大取代基获得的动力学稳定性

引入大体积配体是稳定金属有机化合物的一个通用方法。大体积配体减缓了缔合型分解反应,包括配合物与溶剂或另一个配合物分子的反应,而这些对于 16e 的金属配合物来说尤其重要。例如,平面正方形的 Ni(Ⅱ)烷基化物容易受到垂直于该平面来自 *z* 轴方向的进攻。在二(邻甲苯基)镍配合物 **3.15** 中,来自 *z* 轴方向的进攻被阻碍了,该配合物比类似的二苯基配合物 **3.16** 在动力学上更加稳定。大体积配体,如五甲基环戊二烯基(η^5-C_5Me_5)、新戊基(CH_2CMe_3)或者三甲基硅甲基(CH_2SiMe_3),因此得到了广泛应用。

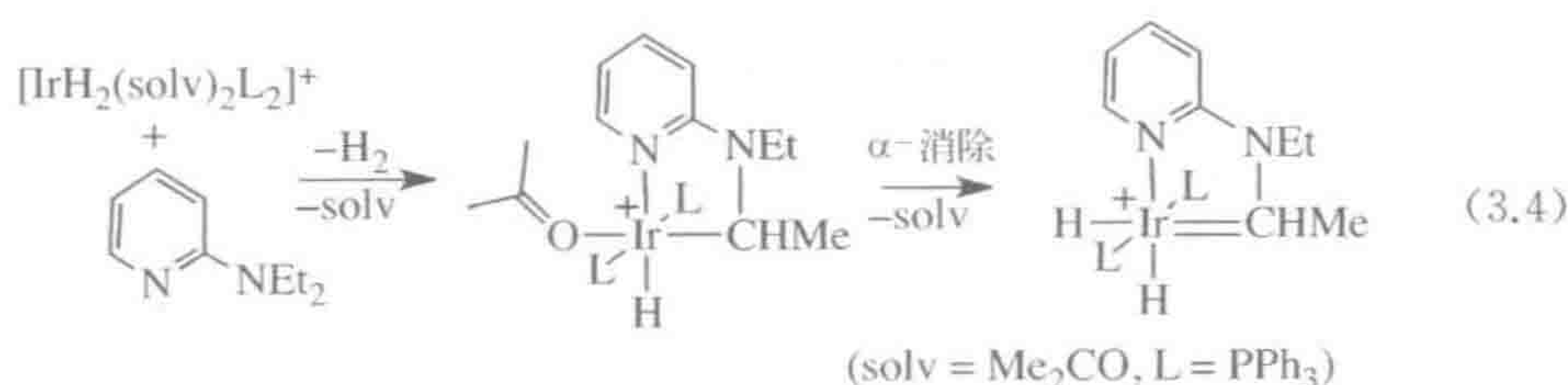
77

① 译者注:本例中为 β-OH 消除。Porphyrin 为卟啉。



当不能发生 β-消除时，有时会发生 α-消除，导致含有 M═C 双键的金属卡宾配合物的生成。例如，配合物 $Ti(CH_2CMe_3)_4$ 发生热分解的第一步就是 α-消除，得到了 $Ti({=}CHCMe_3)(CH_2CMe_3)_2$。类似地，在尝试制备 $Ta(CH_2CMe_3)_5$ 时得到的却是卡宾配合物 $t\text{-}BuCH{=}Ta(CH_2CMe_3)_3$。有关卡宾以及 α-消除的内容将在 11.1 节和 7.5 节中具体讨论。

用杂原子如 N 或 O 活化其相邻的 C—H 键，可以在同一碳原子上发生两次 C—H 键断裂[10]。式 3.4 中，第一次断裂是氧化加成，第二次是 α-消除，两者可以被逐步观测到；在第二次断裂时即使存在 α-消除和 β-消除两种可能性，仍仅得到 α-消除的产物。



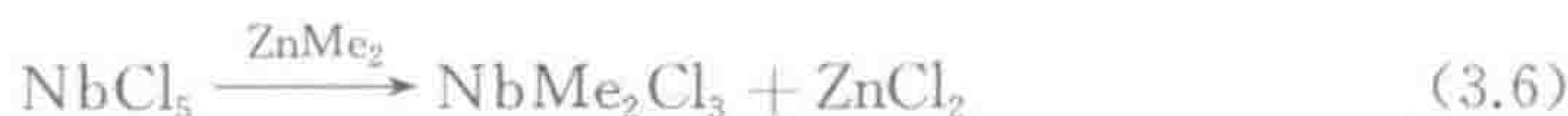
3.1.8 金属烷基化物的制备

金属烷基化物的主要合成方法见式 3.6～式 3.16①。

(1) 由 R^- 试剂制备(对金属的亲核进攻)：



$$WCl_6 \xrightarrow{LiMe} WMe_6 + LiCl \tag{3.5}$$



$$NbCl_5 \xrightarrow{ZnMe_2} NbMe_2Cl_3 + ZnCl_2 \tag{3.6}$$

(2) 由 R^+ 试剂制备(对金属的亲电进攻)：



$$Mn(CO)_5^- \xrightarrow{MeI} MeMn(CO)_5 + I^- \tag{3.7}$$



$$CpFe(CO)_2^- \xrightarrow{Ph_2I^+} CpFe(CO)_2Ph + PhI \tag{3.8}$$



$$Mn(CO)_5^- \xrightarrow{CF_3COCl} CF_3COMn(CO)_5 \xrightarrow{-CO} CF_3Mn(CO)_5 \tag{3.9}$$

① 译者注：原著有误，应为 3.5～3.16。

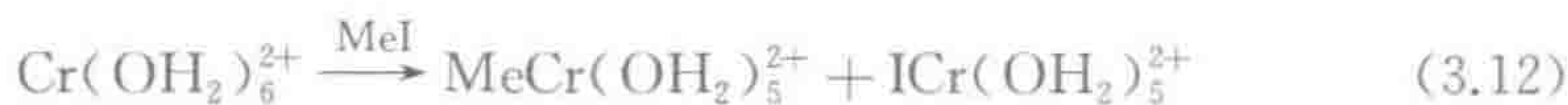
(3) 通过氧化加成反应制备($L=PPh_3$):



$$Ir(CO)ClL_2 \xrightarrow{MeI} MeIrICl(CO)L_2 \quad (3.10)$$

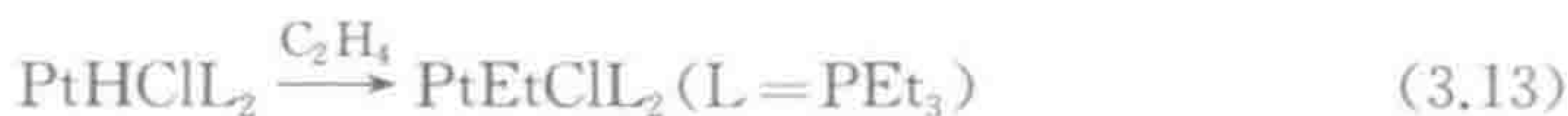


$$PtL_4 \xrightarrow{MeI} MePtIL_2(L=PPh_3) \quad (3.11)$$



$$Cr(OH_2)_6^{2+} \xrightarrow{MeI} MeCr(OH_2)_5^{2+} + ICr(OH_2)_5^{2+} \quad (3.12)$$

(4) 通过插入反应制备:

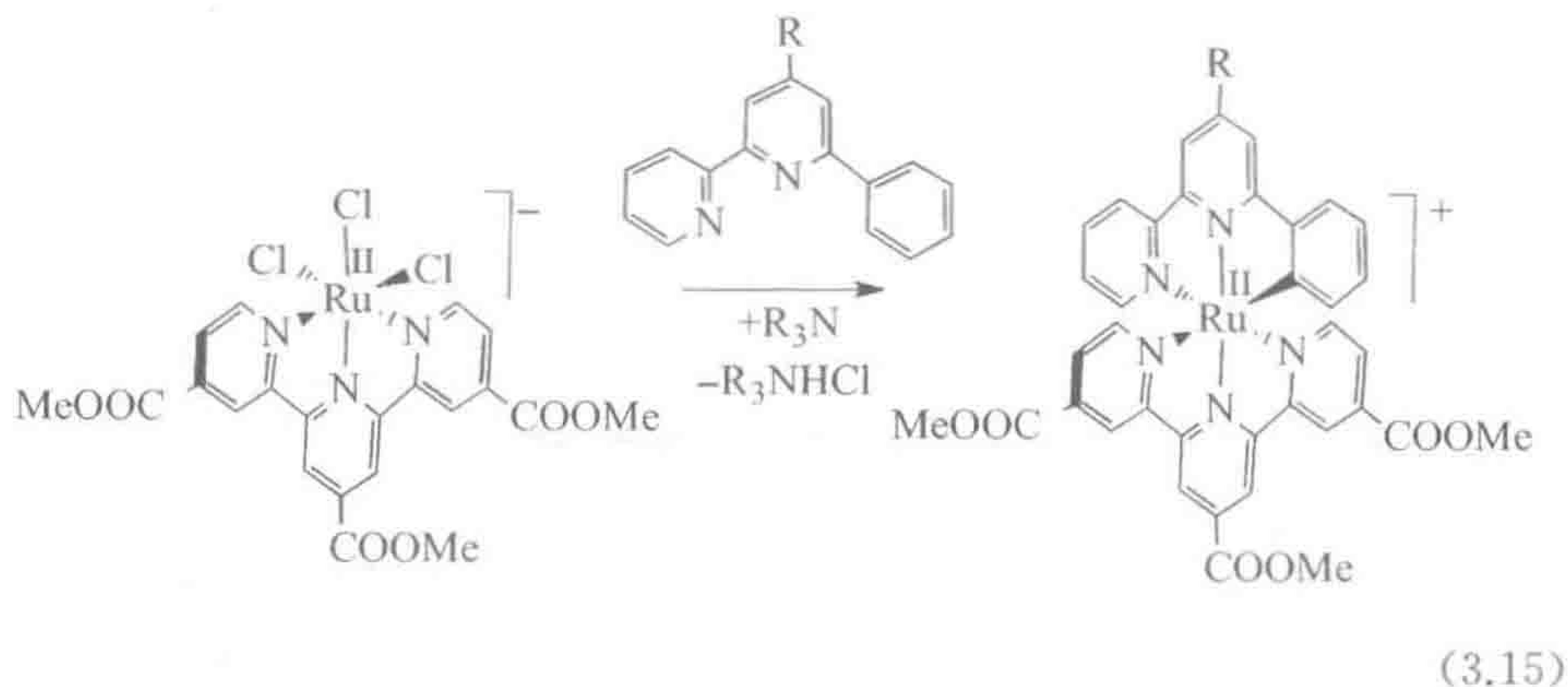


$$PtHClL_2 \xrightarrow{C_2H_4} PtEtClL_2(L=PEt_3) \quad (3.13)$$

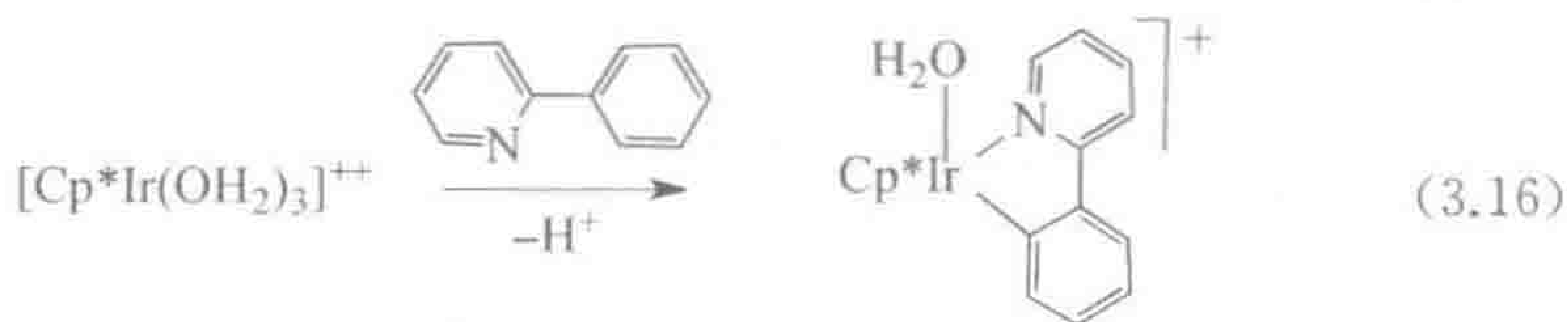


$$Cp(CO)_3MoH \xrightarrow{CH_2N_2} Cp(CO)_3MoCH_3 \quad (3.14)$$

(5) 通过环金属化反应制备:



(3.15)



(3.16)

格氏试剂(RMgX)或者有机锂试剂(RLi)可以与金属卤化物通过亲核进攻生成金属烷基化物。式 3.5~式 3.6 为转金属化反应(transmetallation),即不同烷基基团在金属之间的转移。此外,具有足够亲核性的金属能接受亲电进攻得到金属烷基化物(式 3.7~式 3.9)。式 3.9 中显示了酰基配合物是如何能经常失去 CO 的(7.2 节)。这一反应特别方便有效,因为通常较难获得 CF_3^+,例如 CF_3I 中 CF_3 是 δ^- 的,而 I 是 δ^+ 的。

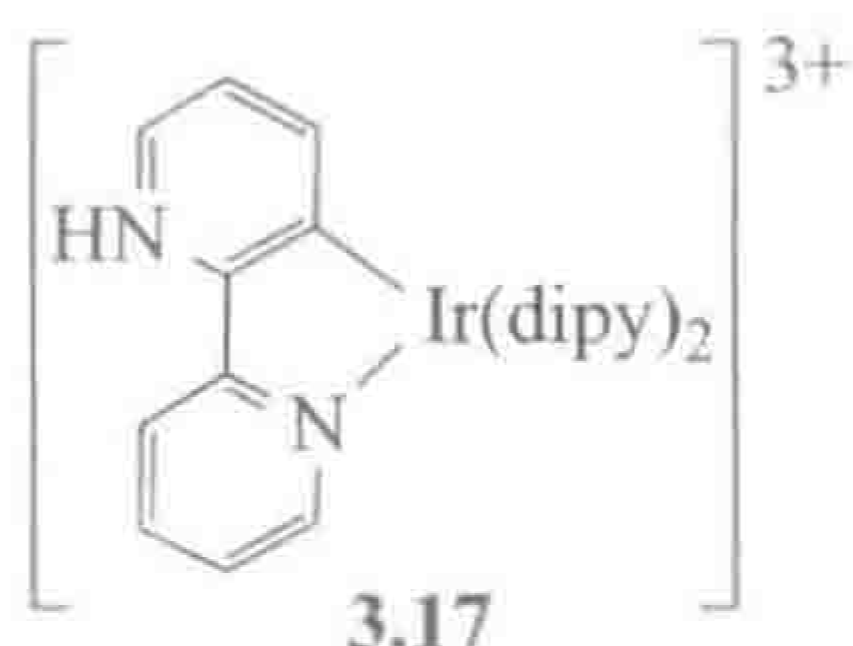
79

3.1.9 环金属化反应

环金属化反应(式 3.15 和式 3.16)依赖于螯合作用生成金属芳基化物[11]。

在式 3.15 中，苯基取代联二吡啶配体置换出联三吡啶钌配合物中的三个氯。联二吡啶中的苯基通过抓氢 C—H…Ru 桥与金属结合，苯基上的质子被胺拔去生成产物中的 NNC 钳型配体。X_3 型配体组因此被一个 L_2X 型配体取代，配合物的离子电荷由 1－变成 1＋。该产物对于 Grätzel 太阳能电池是一个好的感光剂，它的作用是吸收光子，使电子注入半导体电极[12]。

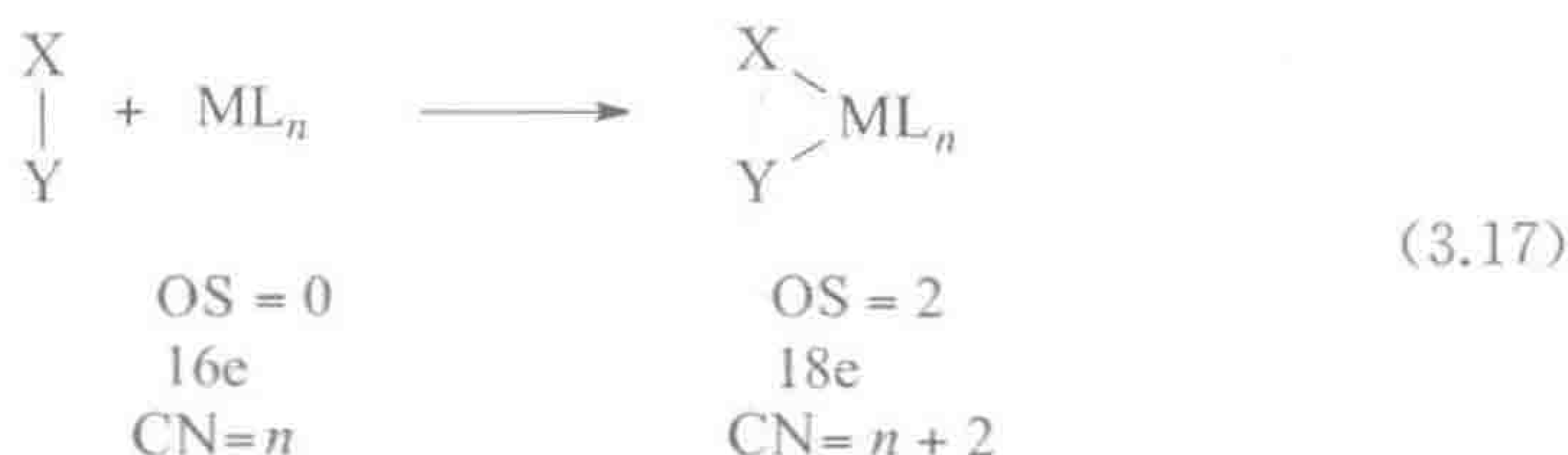
滚动环金属化（rollover cyclometalation）能引起配体结合模式的不确定性。例如，一般认为是 N,N'-给体的 2,2′-联吡啶，也可以是 N,C'-给体，如 **3.17** 中所示，其 NH 单元很难通过晶体学数据与常规 N,N'-配位形式中的 CH 单元加以区分[13]。



3.17

3.1.10 氧化加成

氧化加成（Oxidative Addition, OA）是一种重要的制备金属烷基和芳基化物的通用方法。反应中，金属片段 L_nM 插入 R—X 键使其发生断裂形成 $L_nM(R)(X)$。X 可以是一大类基团中的任何一个，包括式 3.17 中所列出的那些基团。氧化加成实际上就是我们在 3.1 节提及的还原消除的逆反应。

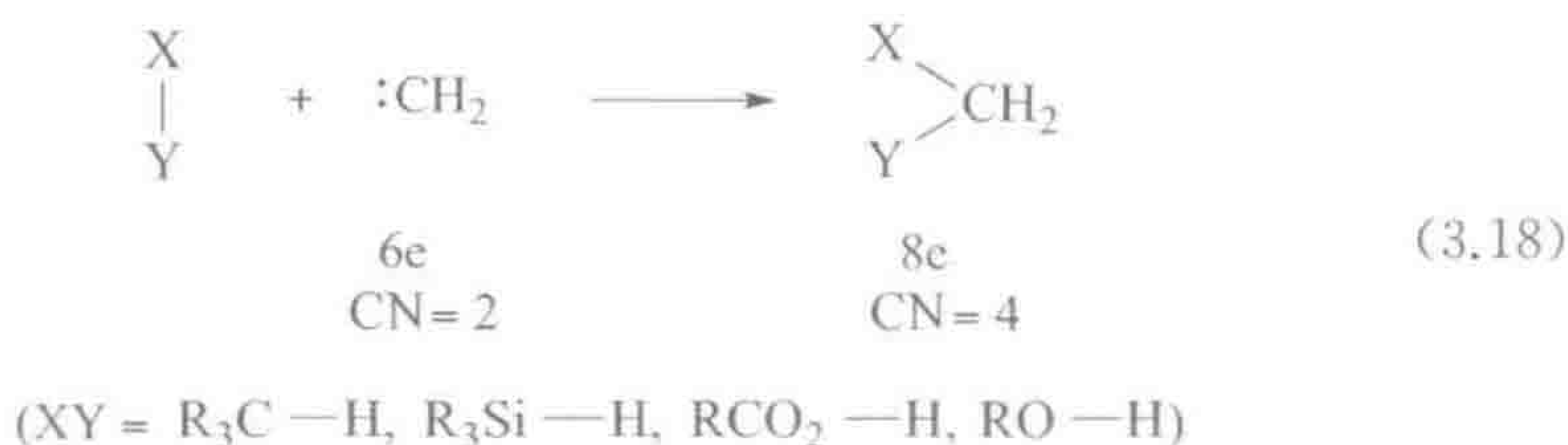


(3.17)

($XY=H_2$, R_3C—H, Cl—H, RCO—Cl, Cl—Cl, Me—I, R_2Si—H)

在氧化加成反应中，金属氧化态、配位数、电子数均增加了 2 个单位。这意味着对于氧化态为 x 的金属片段 L_nM，只有同时具有一个稳定的 $(x+2)$ 氧化态，能容忍配位数增加 2，并且还可以再接受 2 个价电子时，才能发生氧化加成反应。为了满足这些条件，配合物 L_nM 中的金属必须是 d^2 或更高电子数的，且配合物具有 16e 或更少电子。只要能先失去配体 L′，18e 结构的 L_nM—L′仍能发生氧化加成反应。式 3.12 的双核氧化加成属于另一种类型，适用于那些更倾向于使氧化态、配位数、电子数变化 1 而不是 2 的第一过渡系金属。式 3.18 列出了一个类似于氧化加成反应的有机反应过程，其通过二价的亚甲基碳物种实现。

80

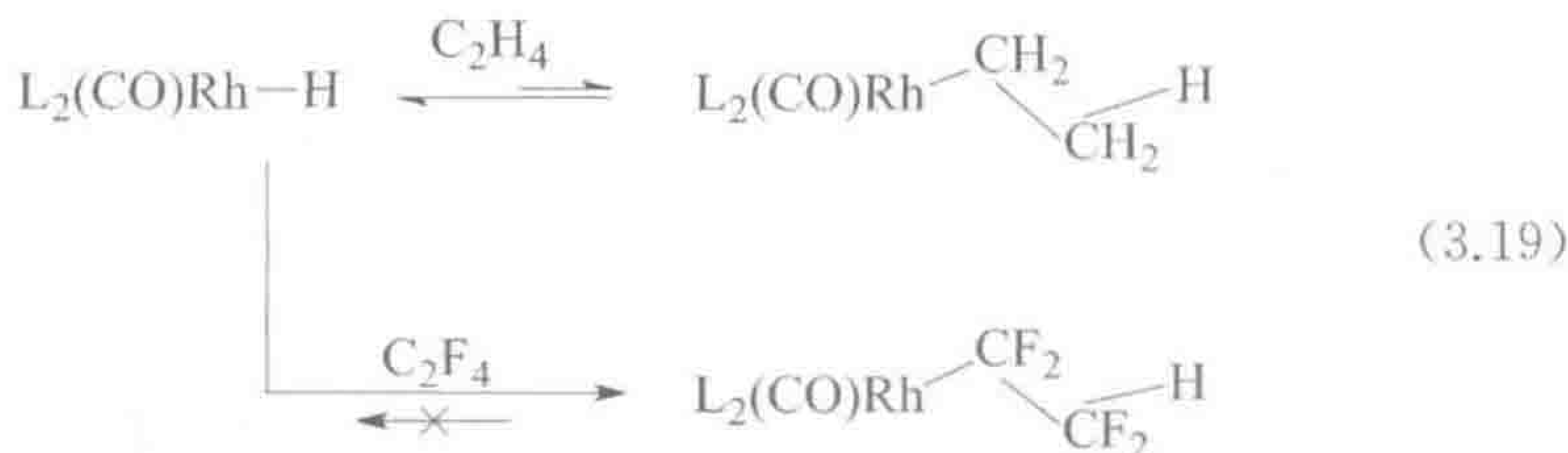


(3.18)

3.1.11 插入反应

将在第 7 章详细学习的插入反应(insertion)是一类特别重要的反应,利用该反应我们可以由烯烃和金属氢化物来制备金属烷基化物。在第 9 章中我们将了解这一过程是如何在一系列烯烃催化转化中发生的,如烯烃与 H_2 发生氢化反应生成烷烃,与 H_2 和 CO 发生氢甲酰化反应生成醛,与 HCN 发生氢氰化反应生成腈类化合物。这些催化反应属于金属有机化学最重要的应用。

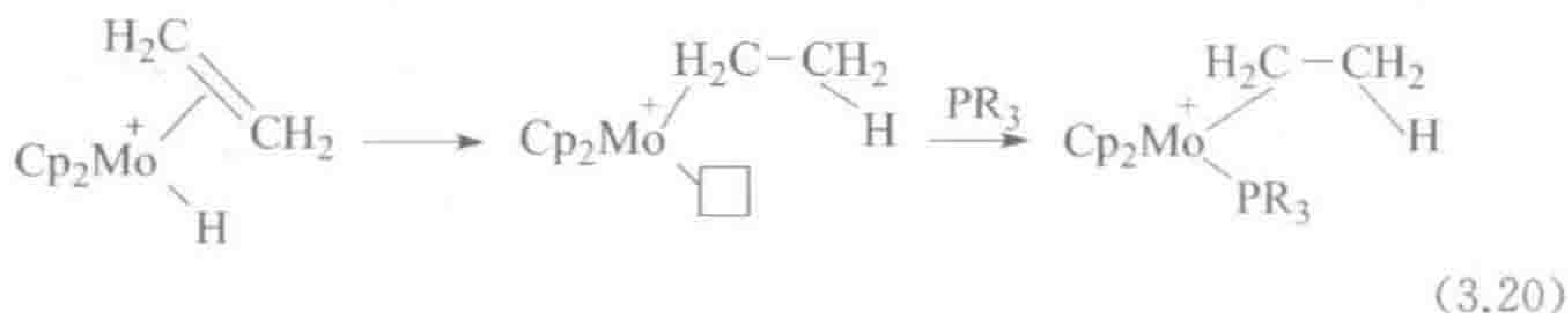
烯烃插入是 3.1 节 β-消除的逆反应。之前我们坚持认为含有 β-H 的金属烷基化物是动力学不稳定的,这似乎与利用插入反应来制备此类金属烷基化物相互矛盾。实践中发现,通过插入反应得到很小平衡浓度的金属烷基化物并不罕见。如果生成的烷基在后续步骤被快速捕获,那么这个浓度已足以促使催化反应继续进行。例如,在催化氢化反应中,生成的烷基被第二个氢配体通过还原消除反应捕获而生成产物烷烃(图 9.3)。另一方面,从氟代烯烃生成的金属氟烷基化物在热力学上非常稳定,这说明了式 3.19 中 C_2H_4 的插入是可逆的而 C_2F_4 的插入是不可逆的原因,正如在 3.1 节中所讨论的,后者是由氟烷基化物强的 M—C 键驱动的。



(3.19)

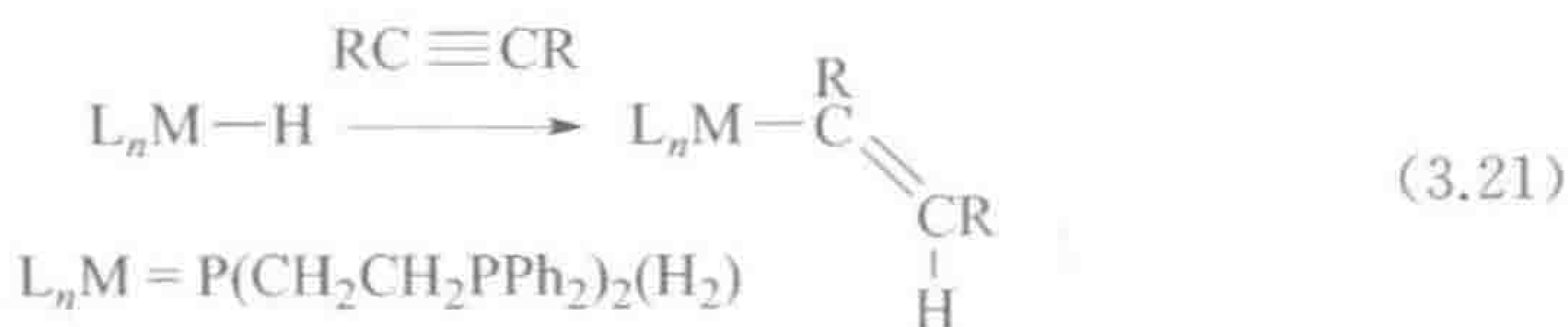
81

在插入反应中,由于 3e 配体组变成 1e 的烷基,金属上会空出一个配位点。因此,另一种通过捕获生成金属烷基化物的方法是加入额外的配体,如有机膦(式 3.20)或 CO 来填充该空配位。



(3.20)

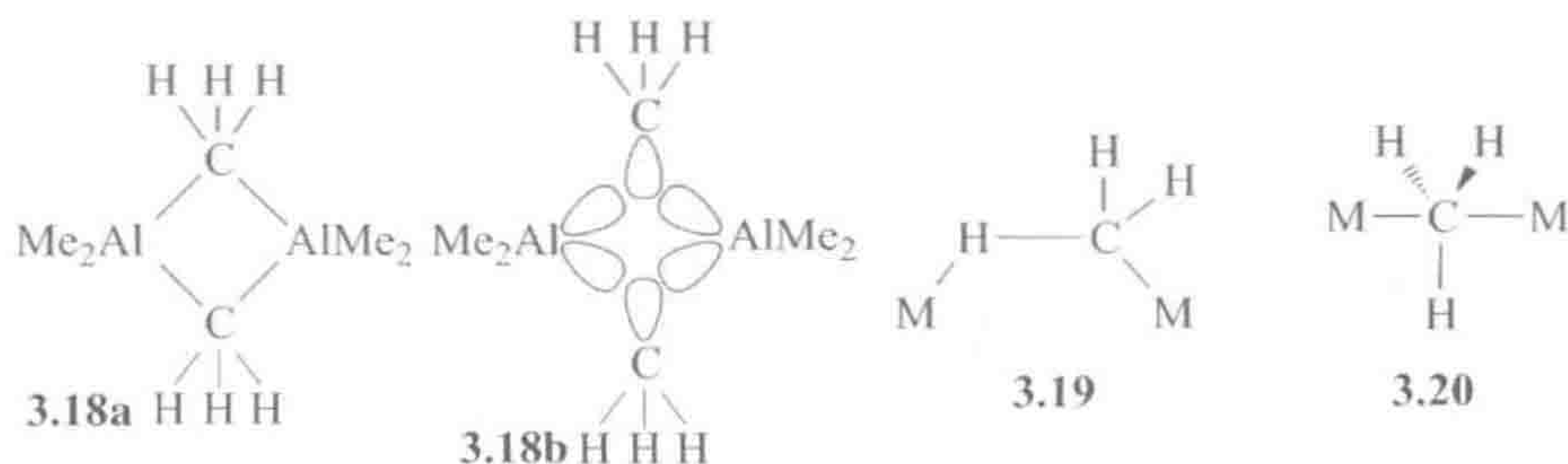
另一种生成金属烷基化物的方法是对金属烯烃配合物的亲核进攻，详见8.3节。该方法更常用于由金属炔烃配合物制备金属乙烯基配合物，金属乙烯基配合物也能通过炔基插入M—H键形成。



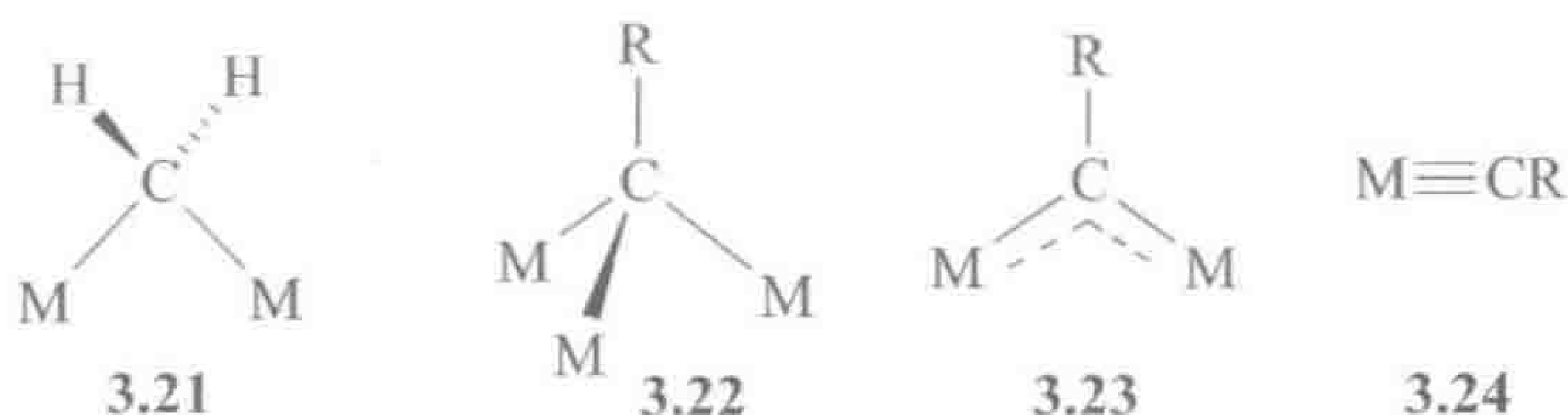
(3.21)

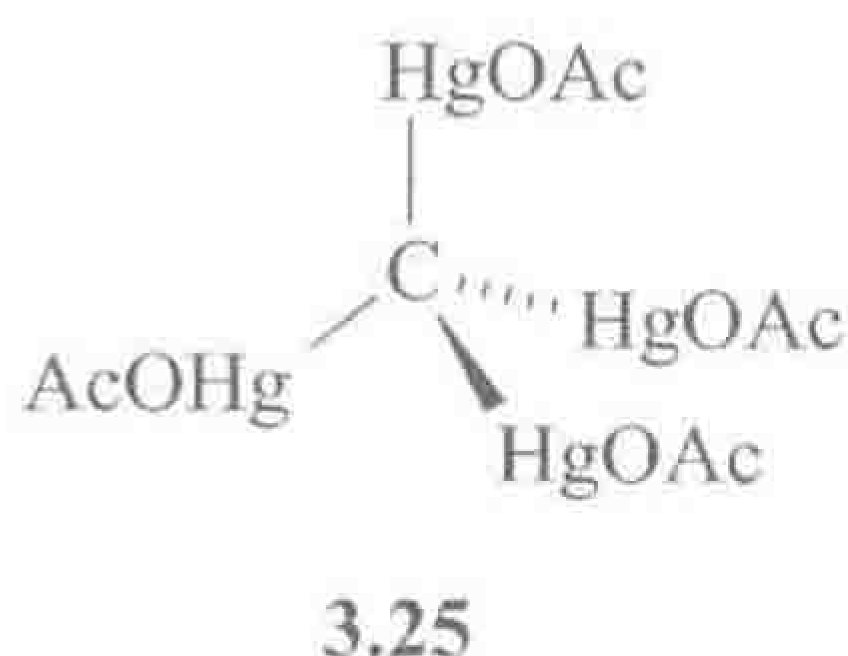
3.1.12 桥烷基化物

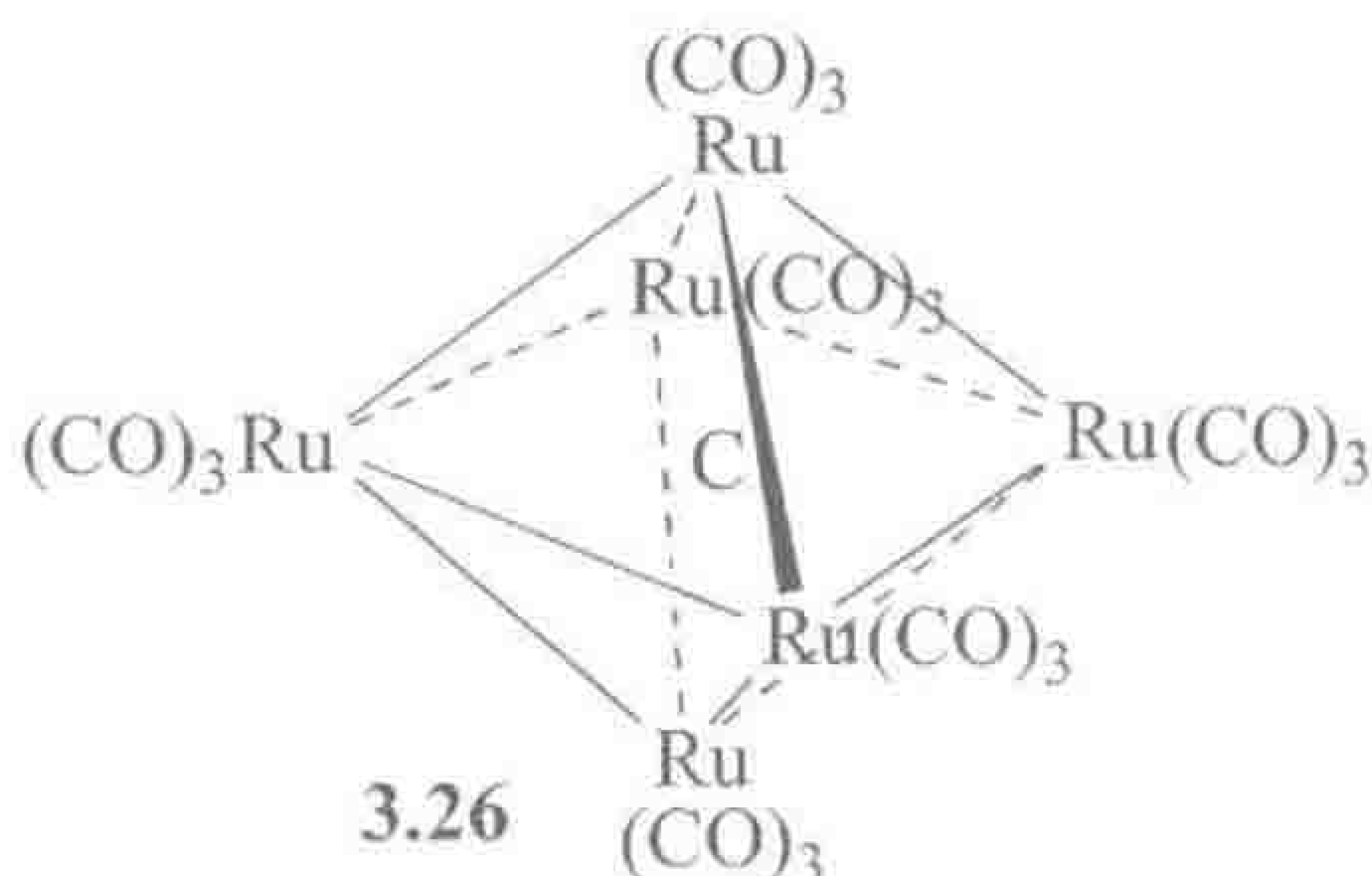
通常以端基形式与金属键合的甲基(如M—Me)，有时能通过以下三种方式之一桥联两个金属。(i) 在主族和d^0金属的化合物中，如Al_2Me_6(**3.18a**)，CH_3^-基团的sp^3碳孤对电子通过形成2电子3中心键在两个金属间共享(**3.18b**)，类似于M(μ-H)M中的情形(2.1节)；(ii) 具有反馈能力的过渡金属($d^2 \sim d^{10}$)甲基化合物中，甲基通常作为端基配体与一个金属键合，用它的C—H键以σ-配合的形式与第二个金属键合(**3.19**)；(iii) 在某些罕见的例子中，一个平面的甲基桥联了两个d^0金属(**3.20**)。



卡宾，如CH_2，既可以与两个金属分别形成M—C单键(**3.21**)，也可作为端基卡宾配体，如M═CH_2。后者具有特别重要的化学性质，是一类越来越重要的催化反应——烯烃复分解反应中的关键角色(第12章)。类似地，CH可以桥联三个(**3.22**)或者两个金属(**3.23**)，或者形成端基卡拜配体(**3.24**)。碳原子可以桥联四个金属(**3.25**)，或者更常用作金属簇合物的填隙原子(如**3.26**，见第13章)，键合多达六个金属。

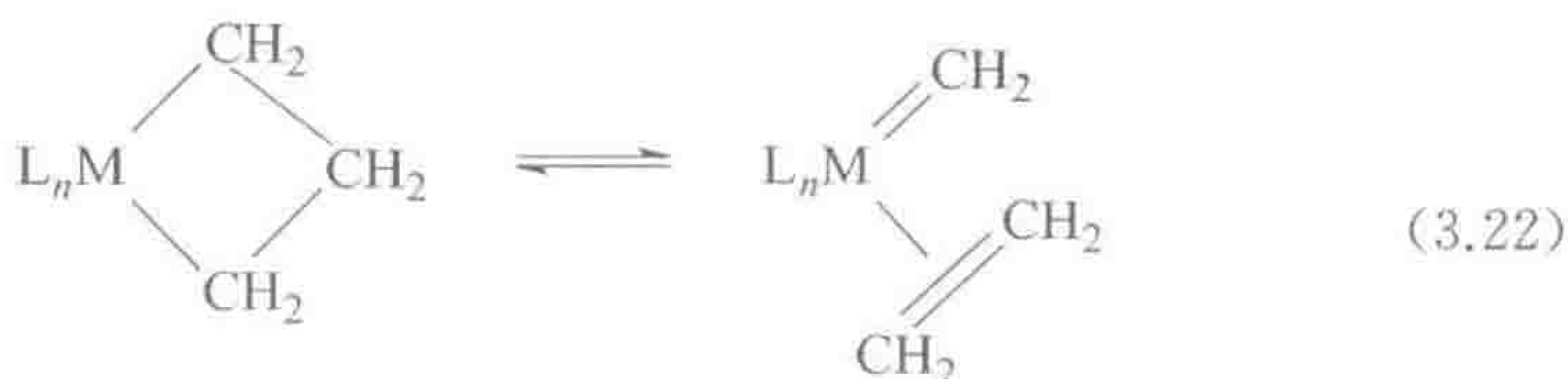




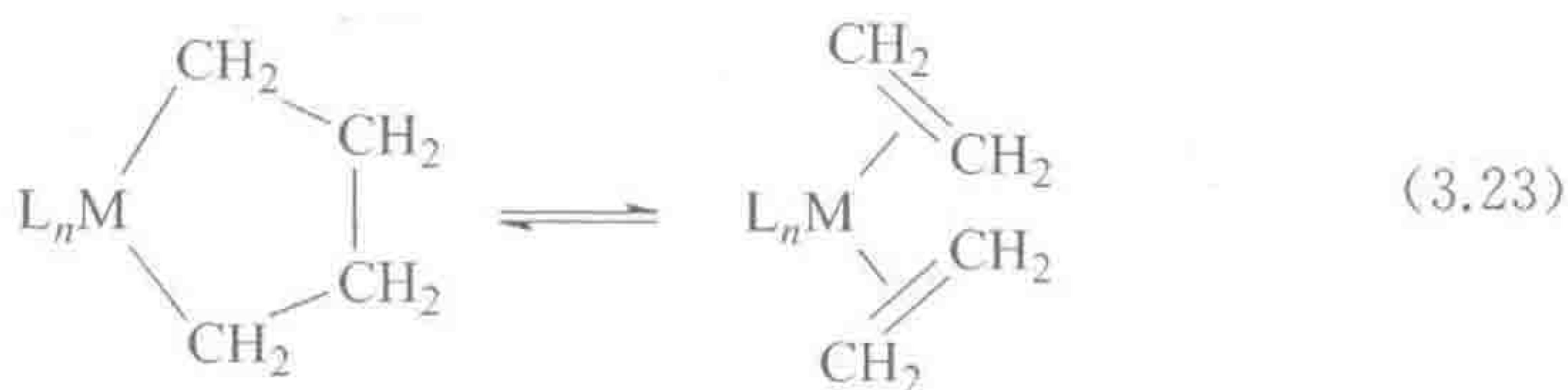


3.1.13 金属环化物

金属环化物(metallacycle),即金属环状烷基化物 $L_nM(CH_2)_n$,与两个重要的可逆反应相关联。在式 3.22 中,一个 $n=3$ 的金属杂环丁烷化合物发生重排得到一个烯烃和一个卡宾,这是烯烃复分解反应中的关键步骤。在式 3.23 中,$n=4$ 的金属杂环戊烷发生重排得到两分子烯烃。金属环化物的应用将在 6.8 节和 12.1 节讨论。



(3.22)

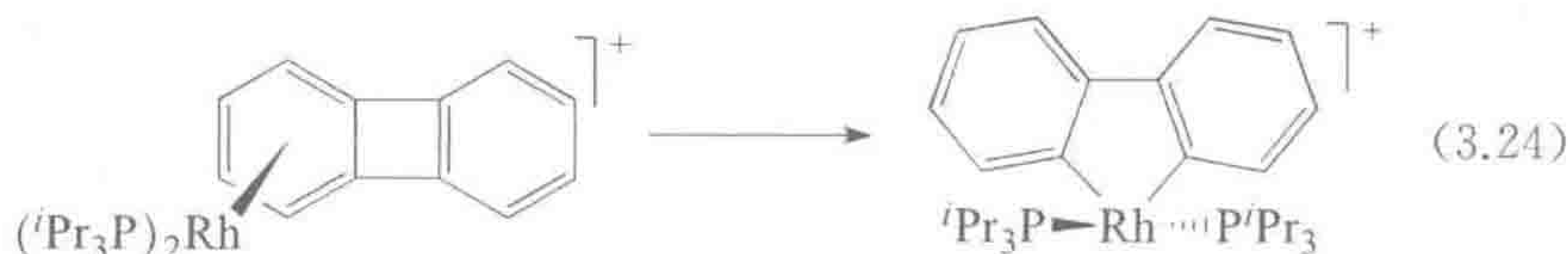


(3.23)

在式 3.22 和 3.23 中,都有一个 2e 配体转化为一个 4e 配体组,因此需要从 16e 的金属片段出发以使重排反应发生。在每种情况中,所有 β-C—H 都远离金属,故不会发生 β-H 消除,但是 β-C—C 键较接近金属,处于顺式共平面。上述这两个反应与 β-H 消除有些相似,只不过涉及了 C—C 键而非 C—H 键。

83

式 3.24 中,C—C 键的氧化加成受到环张力的驱动[14],虽然产物只有 14e 但仍是稳定的,这是因为式 3.24 中产物 C—C 键断裂会生成不稳定的苯炔,且 C-配位原子的高反位效应不利于配体进一步缔合。



(3.24)

由于缺乏任何特征性的谱图,没有 X-射线晶体衍射分析,该结构的确定将非常困难(图 3.2)。

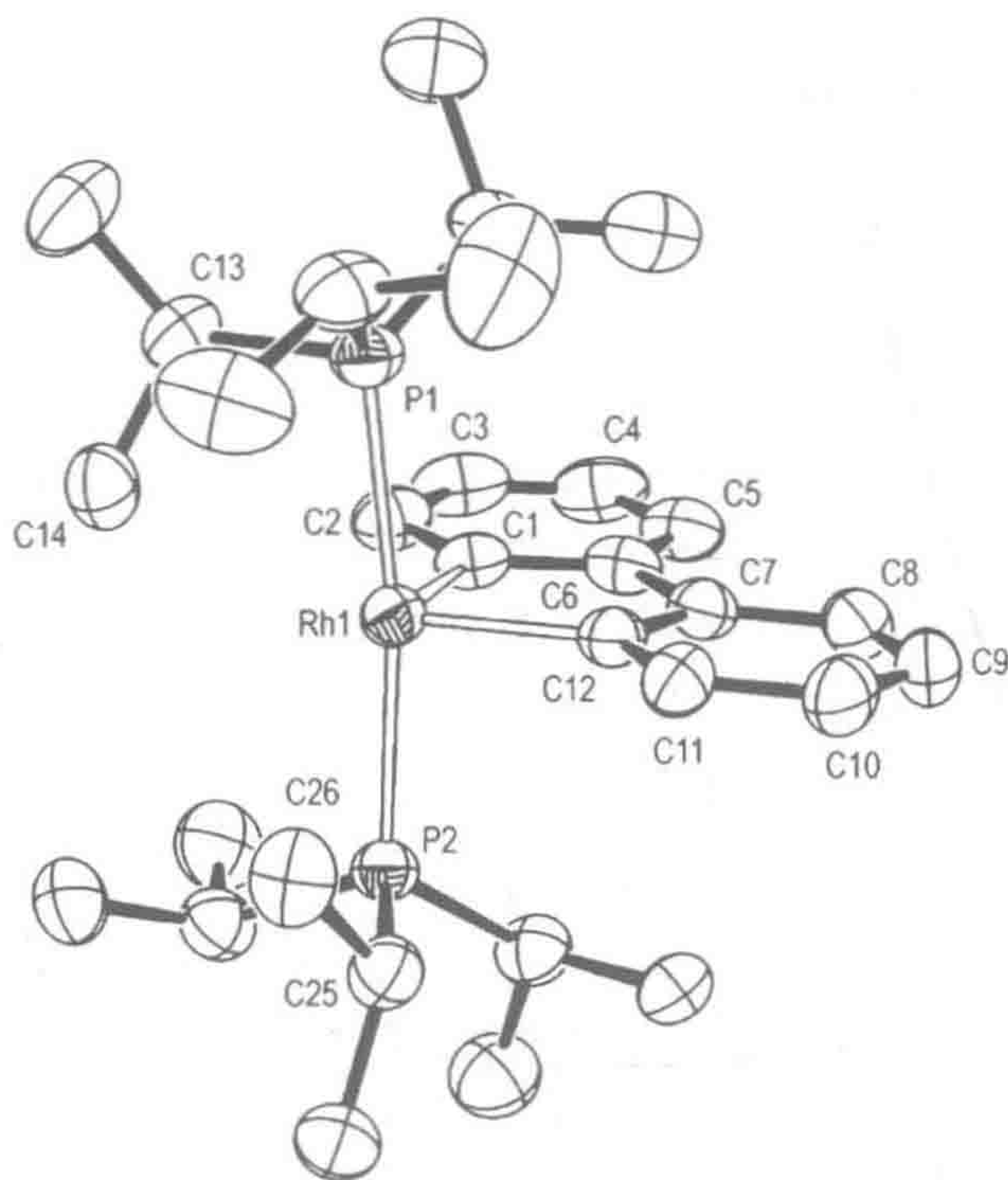
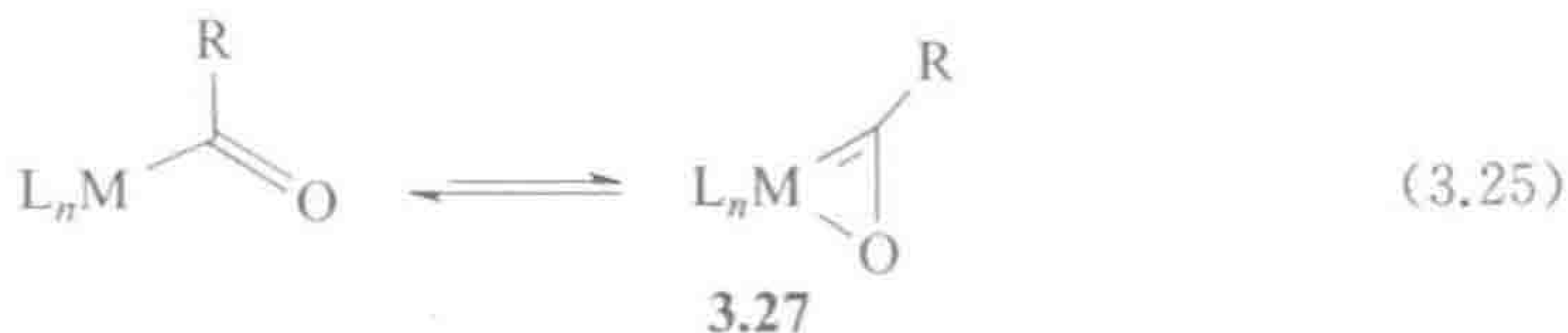


图 3.2 式 3.24 中阳离子产物的 X-射线晶体结构，每个原子椭球概率为 50%。通过 X-射线较差定位的氢原子已被省略。氟代芳基抗衡离子 BAr_4^F(未显示)强烈抗拒与 14e 的 Rh 配位。来源：Chaplin et al.，2010 [14]。引用已得到美国化学会许可

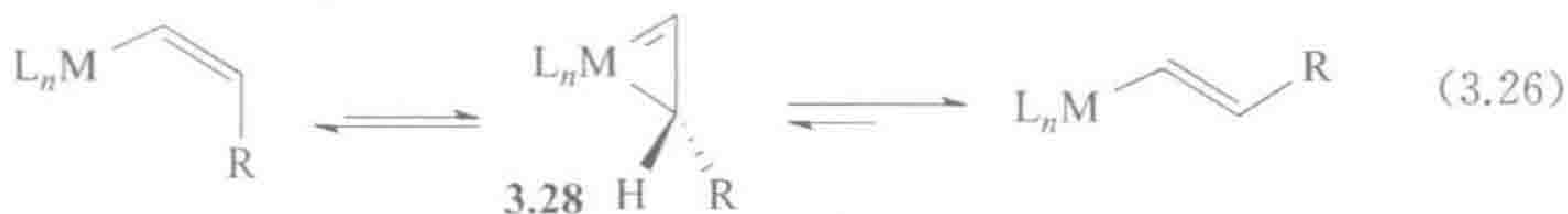
84

3.1.14 η^1和η^2-酰基或烯基化物

酰基和烯基通常是单齿 1e 配体，L_nM—(CR═O)或 L_nM—(CR═CH_2)。在 16e 的配合物中，它们的 C═X π-键也可能与金属键合而得到 3e 的 η^2-酰基(**3.27**，式 3.25)或 η^2-烯基(**3.28**，式 3.26)。式 3.26 也显示了顺式和反式的 η^1-乙烯基是如何通过 η^2形式互相转换的[15]。



(3.25)



(3.26)

3.2 其他 σ-键合配体

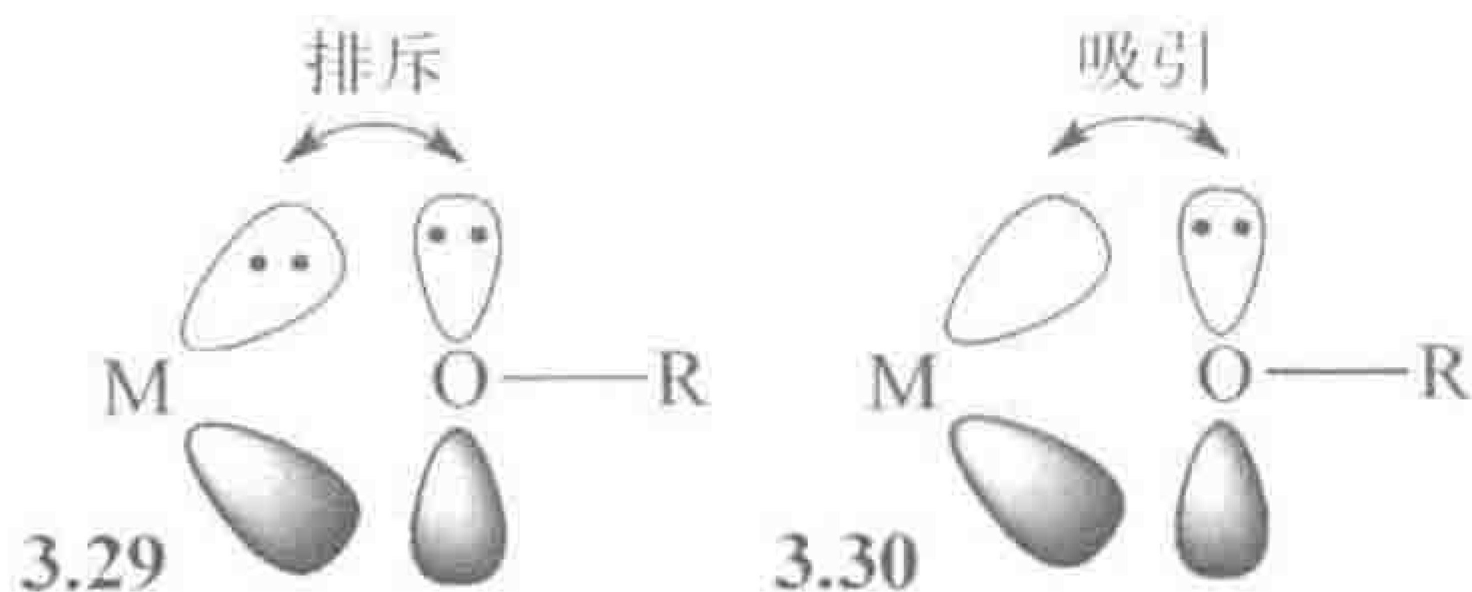
3.2.1 第 14 族元素

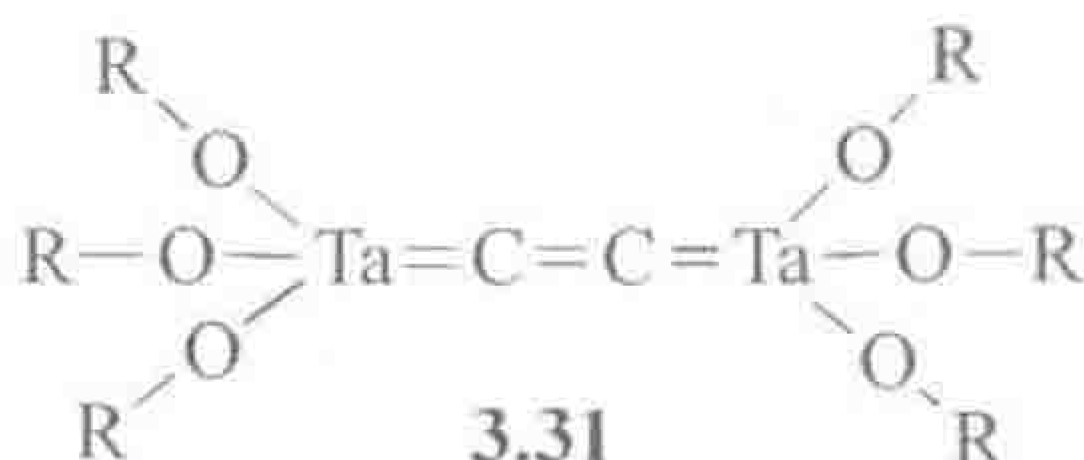
金属硅基化合物，$L_nM—SiR_3$，其中 R 一般为烷基、芳基、卤素或羟基。在 $L_nM—SiR_3$ 中，Si ═C 的不稳定性抑制了 $SiMe_3$ 的 β-消除，并且由于硅原子较大，M—Si 键也较长，使立体拥挤得以缓解。作为一个强 σ-电子给体以及强 π-电子受体(4.2 节)，$SnCl_3$ 基团能与金属形成很强的 M—X 键①，以至于能使 Pt(Ⅱ)这种通常形成 16e 平面正方形配合物的金属，转而形成三角双锥构型的 18e 配合物$[Pt(SnCl_3)_3(cod)]^-$。

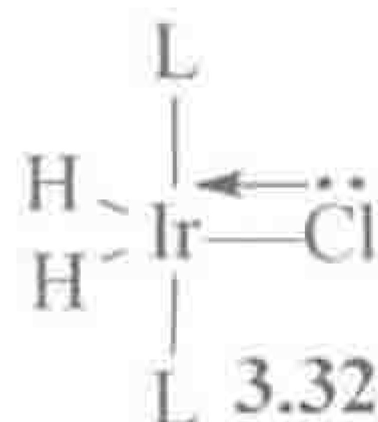
3.2.2 第 15～17 族元素

涉及硬配体—NMe_2、—OR 和 F 的金属配合物有$[Mo(NMe_2)_4]$、$[W(NMe_2)_6]$、$[(PhO)_3Mo≡Mo(OPh)_3]$、$Zr(O^tBu)_4$ 和 Cp_2TiF_2。在没有空 d_π 轨道的 18e 后过渡 d^6 或电子数更高的 d^n 金属配合物中，杂原子的孤对电子通过排斥作用削弱了 M—X 键(**3.29** 以及图 1.10)。对于少于 18e 的前过渡 d^0～d^4 金属配合物，空的 d_π 轨道能接受来自 X 的孤对电子，从而增强了 M—X 键(**3.30**②)。这些前过渡金属，特别是在最高的 d^0 氧化态时，被称作是亲氧的(oxophilic)。电负性更强的后过渡金属，通常是 d^6～d^{10}，更倾向于形成低氧化态，容易与软的 π-电子受体如 CO 相结合，而避免与 F、OR 和 NR_2 结合。

85









在前过渡金属烷氧基化合物中，M—O—R 键角一般大于 109°。氧原子由 sp^3 重新杂化成 sp^2(120°)甚至 sp(**3.31**，180°)，因此氧原子的孤对电子都处于

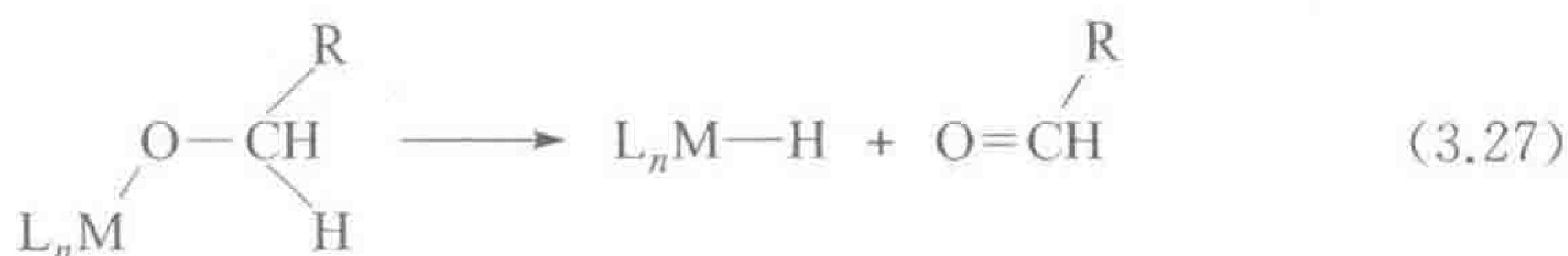
① 译者注：根据上下文，这里应为 M—Sn 键。

② 原著遗漏。

能量更高的 p 轨道，更有利于与金属空的 d_π 轨道重叠。通过向金属提供两对孤对电子，大位阻的线型烷氧基可被看作 5e（离子型模型：6e）L_2X 型配体，因此当 R 为大位阻三蝶烯基（tripticyl）时，$(RO)_2NbX_3$ 具有线型的 M—O—R 基团，与 Cp_2NbX_3 中的 Cp 类似，都是 L_2X 型配体。

$L_nM—NR_2$ 中的 N 对于前过渡金属通常采取平面构型；这使得 N 孤对电子处于碱性的 p 轨道中，从而能被提供给金属的空 d_π 轨道，这类似于有机酰胺化合物 $RCONR_2$ 中平面的 NR_2 基团向 RCO 基团的 π^*-轨道贡献电子。

类似于金属烷基化物，$L_nM—NR_2$ 和 $L_nM—OR$ 也能发生 β-消除反应（式 3.27）形成酮、醛或者亚胺。因此醇也能作为金属配合物的还原剂，特别是在碱存在下，碱将配位的醇转化为烷氧基，然后发生 β-消除。然而因为不具有 β-H，MO^tBu 类型的金属烷氧基化合物是稳定的。后过渡金属的氨基、烷氧基和氟化物十分常见，在高氧化态的金属化合物中，如 K_2IrF_6，其 d_π 电子紧缩而使配合物得以稳定，或者如化合物 **3.32**，其 16e 的金属具有一个空 d_π 轨道能接受杂原子的孤对电子。



较重的 15～17 族元素确实可以形成端基 M—X 化合物，但是—PR_2、—SR 和—Cl 比—NR_2 及—OR 更倾向于发生桥联，这也许是因为它们的 M—X 键较长，减少了任何不利于桥联的立体倾向。

86

3.2.3　亲氧性和官能团耐受性

与后过渡金属相比，亲氧的 d^0 金属在与有机化合物反应时对官能团的耐受性更差。这些存在于任何复杂有机化合物中的官能团，或者占据金属用于催化反应的空配位，或者发生一些不希望的副反应。这有助于解释为什么在催化底物大部分官能团必须保持不变的有机反应时经常使用 d^8 的 Pt(Ⅱ)（第 9 和 14 章）。对于不含杂原子官能团的烃类化合物，前过渡金属仍是好的催化剂，例如烯烃聚合反应（第 12 章），主要由 d^0 的 Ti 和 Zr 催化。

3.3　金属氢化物

金属氢化物很重要，因为 M—H 键与许多关键反应有关，例如与许多不同的 C═X 键发生插入反应生成含有 M—C 键的稳定物种或反应中间体，而这经常是催化循环中的一个组成部分。

Hieber 在 1931 年关于 $H_2Fe(CO)_4$ 含有两个 Fe—H 键的主张长久以来一直备受争议；甚至到 1950 年，Sidgwick 仍然倾向于是 $(CO)_2Fe(COH)_2$ 这一

不正确的结构。直到1955—1964年，随着Cp_2ReH、$PtHCl(PR_3)_2$以及令人瞩目的多氢化物$K_2[ReH_9]$的发现，M—H是一个正常共价键的事实才被人们广泛接受。分子氢金属配合物$L_nM—(H_2)$这一里程碑式的发现，强调了氢这个最简单的原子具有如此丰富的化学性质。

3.3.1 表征

金属氢化物可以通过^{1}H NMR谱进行检测，一般在比$SiMe_4$更高场、未被其他结构占据的谱图范围内(0～－60δ)共振。它们与合适的金属偶合，与顺式(J＝15～30 Hz)和反式(J＝90～150 Hz)膦配体偶合；这一顺、反差异对于确定配合物的立体化学往往用处很大。不等价的两个氢也会相互偶合(J＝1～10 Hz)。红外谱图中M—H伸缩振动频率为1 500～2 200 cm^{-1}，但强度一般很弱。

X-射线受到电子云密度的散射而非原子核，由于H没有核电子，因此用晶体学方法检测氢配体通常很难。甚至在可以观察到H时，M—H的核间距离仍被低估了大约0.01 nm，这是因为X-射线检测的是位于M—H键两个原子核之间的成键电子。采用低温——使热运动最小，以及小角度衍射使氢的散射最大化，能得到较好的结果。获得准确M—H核间距的最佳方法是中子衍射，因为它直接检测的是氢核；然而，该方法需要比X-射线衍射大得多的晶体(1 mm^3 : 0.01 mm^3)。

3.3.2 合成

金属氢化物的主要合成途径见式3.28～式3.34。

(1) 通过质子化反应合成：





(2) 由氢供体合成：



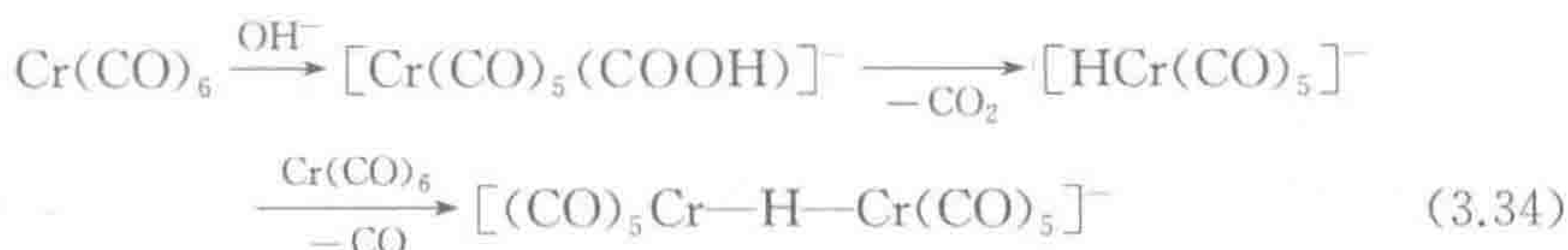
(3) 由H_2合成：





(4) 由β-消除反应合成：





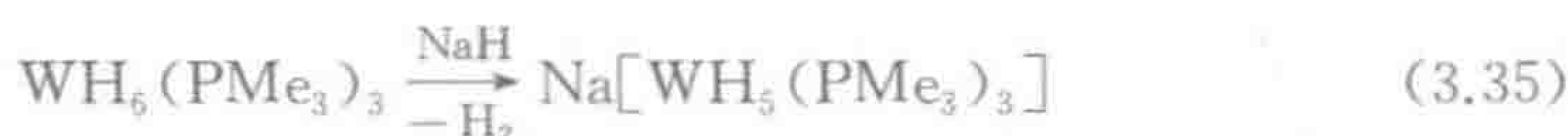
$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{OH^-} [Cr(CO)_5(COOH)]^- \xrightarrow[-CO_2]{} [HCr(CO)_5]^- \xrightarrow[-CO]{Cr(CO)_6} [(CO)_5Cr—H—Cr(CO)_5]^- \quad (3.34)$$

质子化需要碱性的金属配合物，但采用主族氢化物与金属卤化物反应制备氢化物非常普遍。第三种途径，即氧化加成，在催化领域特别重要。最后，通过各种基团发生β-H消除形成金属氢化物。

3.3.3 反应

金属氢化物非常活泼，可以发生很多转化反应，如式3.35～式3.38。氢转移和插入是紧密相关的，前者意味着一个带负电荷的氢进攻一个亲电底物。

(1) 去质子化反应：

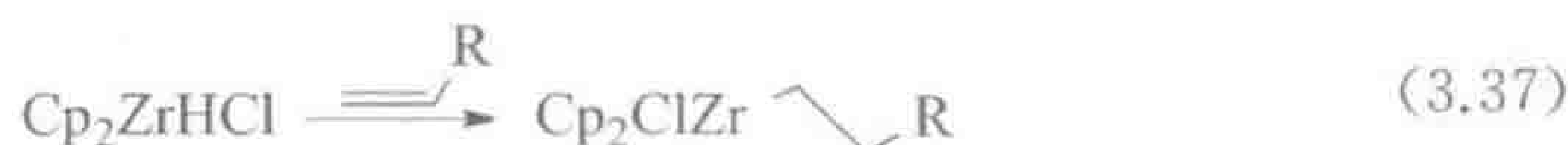


$$WH_6(PMe_3)_3 \xrightarrow[-H_2]{NaH} Na[WH_5(PMe_3)_3] \quad (3.35)$$

(2) 氢配体的转移与插入反应：

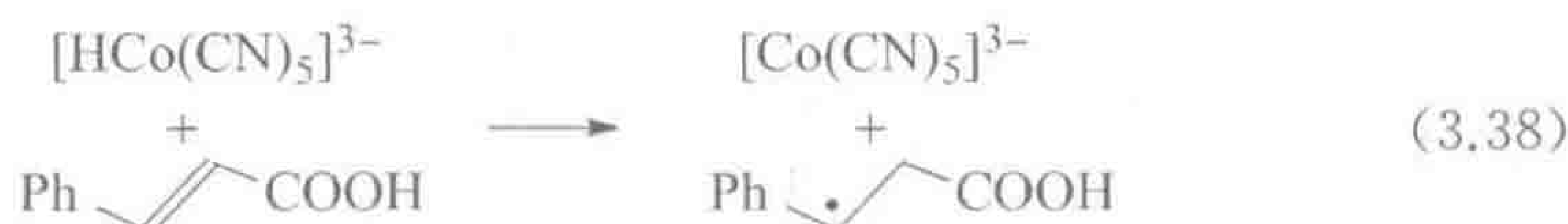


$$Cp_2^*ZrH_2 \xrightarrow{CH_2O} Cp_2^*Zr(OCH_3)_2 \quad (3.36)$$



(3.37)

(3) 氢原子转移形成稳定化的碳自由基：



(3.38)

对于电正性的前过渡金属，H倾向于携带一个明显的负电荷，促进H^-转移到亲电试剂如醛或酮上(式3.35)。与之相反，后过渡金属给予H配体的负电荷要少得多，化合物$HCo(CO)_4$中由于CO基团能稳定$[Co(CO)_4]^-$的负电荷甚至表现出酸性($pK_a=8.5$)。对金属氢化物质子化，伴随失去H_2能打开金属的配位点，例如$IrH_5(PCy_3)_2$与HBF_4在MeCN中反应得到$[IrH_2(MeCN)_2(PCy_3)_2]^+$。

3.3.4 负氢解离能

负氢解离能(hydricity)是指$L_nM—H$向亲电试剂转移H^-的趋势，它与L_nM的性质和溶剂有关。定义为反应式$L_nM—H \rightarrow L_nM^+ + H^-$的自由能$\Delta G^\ominus$，通常由电化学盖斯定律(3.5节)或理论计算得到[16]。氢化物的反应性也显著依赖于反应伙伴的性质。例如，$CpW(CO)_3H$对一些简单的碱表现为H^+供体，对苯乙烯表现为H供体，对碳正离子表现为H^-供体。

89

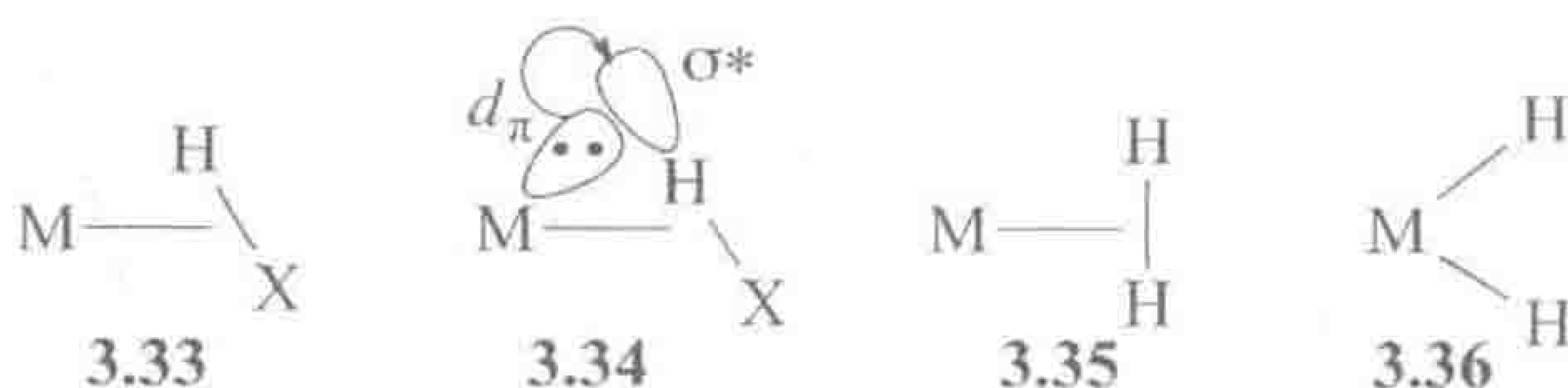
3.3.5 桥联氢化物

氢配体具有很高的倾向通过 2 电子 3 中心键桥联两个或多个金属。去质子化电子数计算的方法已在 2.1 节中详细讨论，但 $M(\mu-H)M'$也可被认为是一种 σ-配合物(1.11 和 3.4 节)，其 M—H 键作为 2e 配体向受体 M′提供电子。同一观点也能应用于合成，许多 L_nM—H 能与 16e 电子的 $M'L'_n$或 18e 不稳定的[(solv)$M'L'_n$]反应生成桥联物种 L_nM—H—$M'L'_n$。经后续的重排反应可形成多桥联配合物，如$[L_2HIr(\mu-H)_3IrHL_2]^+$或$[H_2L_2Re(\mu-H)_4ReH_2L_2]$ ($L=PPh_3$)。

3.4 σ-配合物

σ-配合物含有 X—H 配体[6, 17](**3.33**，1.11 节)，其以 2 电子 3 中心键的形式将 X—H σ-成键电子提供给金属(**3.34**)，同时金属 $M(d_\pi)$轨道向 X—H σ*-反键轨道反馈电子使键加强。σ-配合物中它们是中性 2e 的 L 型配体，H_2 (**3.35**)和 X—H 都可用以形成 σ-配合物，其中 X＝H、C、Si、Sn、B 或 P。X—H 配体中小的 H 原子由于没有孤对电子，允许 X—H 接近金属，使得满填的金属 d_π轨道能向 X—H σ*-反键轨道反馈电子，如 **3.34** 所示。即使很弱的配体如甲烷也能以这种形式配位[18]。此外，有极少的与 X—Y 配体(X 和 Y≠H)形成抓型键的例子，包括抓 C—C 和 Si—Si 键配合物[19]。

向 X—H σ*-轨道的反馈对于成键是必不可少的，因为单纯 Lewis 酸如 $AlMe_3$或 BF_3并不能形成可分离的 H_2或者 HX σ-配合物。另一方面，非常强的反馈会导致 X—H 键以氧化加成的方式断裂而得到二氢化物(**3.36**①)。



3.4.1 分子氢配合物[20]

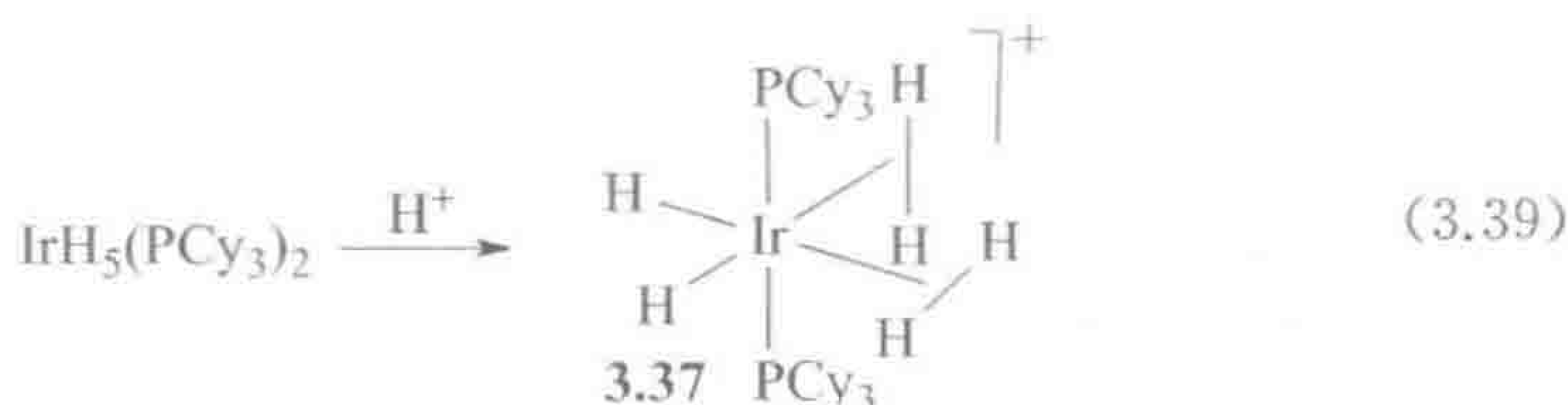
氢分子以 2e 电子 σ-电子给体的形式与各种各样的金属配合物片段键合[**3.35**，M＝$FeH_2(PR_3)_3$、$Cr(CO)_5$、$CpRu(CNR)(PPh_3)^+$]，这使得 H—H 键长从自由 H_2的 0.074 nm 伸长至 0.08～0.11 nm。尽管不常见，有些伸长的 H_2 配合物(有时也称作压扁的二氢化物)中 d_{HH}甚至可以达到 0.16 nm。自由 H_2酸性非常弱($pK_a=35$)，但作为 σ-配体与金属作用使其酸性增强：

90

① 译者注：这里 X＝H。

$[CpRe(NO)(CO)(H_2)]^+$的 pK_a值为-2.5。当考虑到配体仅通过孤对电子键合时一般只是微弱的酸化(对于 H_2O, pK_a增加 2～4),该酸度值的增加非常显著。这主要因为 H_2O 的共轭碱 OH^- 与金属结合的能力比 H_2O 仅稍有提高,而 H^- 与金属结合的能力却比 H_2强得多,为 H^+ 的失去提供了大得多的驱动力。对于酸 AH, A^-相对于 AH 的任何稳定性均使 AH 酸性增加,因此当 H_2与具弱反馈作用(H_2较弱地键合)的阳离子 L_nM^+(更好地稳定 H^-)键合时酸化程度最大。看似矛盾,H_2的高度酸化源自于与金属的弱键合。配位 H_2的易去质子化为异裂活化 H_2提供了一种好的途径: H^+被碱攫取,而 H^-被金属保留或在下一步中转移到底物上[21]。

基于图 1.11(b)的成键模型,在高反应性的氧化加成中,反馈作用是使 H—H 键拉长以致最终断裂的主要原因(**3.36**),因为反馈电子填充到了 H—H σ*-轨道中[22]。π-碱性较弱的金属倾向于形成分子氢配合物 **3.35**,而增加金属的电子密度倾向于得到金属二氢化物 **3.36**。在 $MH_4(PR_3)_3$系列配合物中,Fe 和 Ru 形成的是 $M(H_2)H_2(PR_3)_3$,然而 Os 形成的是$OsH_4(PR_3)_3$,这是因为元素周期表从上往下金属 π-碱性增强。正电荷在降低金属中心碱性方面的作用如式 3.39 所示,其中一个经典的金属五氢化物被质子化成双(分子氢)二氢化物阳离子。高反位效应使得氢配体优先处于顺式构型,而与反位效应较低的 H_2配体处于反式,其中 H_2配体能绕 M—(H_2)键自由旋转。



配位的 H_2可以被碱去质子化,甚至像 NEt_3一样温和的碱也能令化合物 **3.37** 去质子化。一些金属分子氢配合物可以与游离的 H_2或者 D_2发生交换,也可以与溶剂的质子发生交换,因此可以催化气相 D_2与溶剂质子之间的同位素交换。

Cp*FeH(dppe)中 Fe—H 键的质子化速度很快,因此在-80℃可获得非经典的$[Cp^*Fe^{II}(H_2)(dppe)]^+$,加热至$-40$℃以上,该配合物便不可逆地转化为经典的金属氢化物$[Cp^*Fe^{IV}(H)_2(dppe)]^+$。Fe—H 键在动力学上是更好的碱(可发生快速质子化),而 Fe 自身在热力学上是更好的碱(二氢化物更稳定)。

3.4.2 表征

金属分子氢配合物用 X-射线单晶衍射来表征,或者最好用中子衍射表征。在红外光谱 2 300～2 900 cm^{-1}处有吸收,归属为 H—H 键的伸缩振动,

该吸收峰并不总是能观察到。在^{1}H NMR 谱图中分子氢配合物 H_2的共振信号出现在 0～−10δ，经常显示为宽峰。对分子氢配合物进行部分氘代会很有用处，因为 H—D 类似物在^{1}H NMR 谱中显示的偶合常数 J_{HD}为 15～34 Hz，显著区别于自由 HD 的偶合常数 43 Hz 以及经典 $L_nM(H)(D)$的偶合常数 1 Hz。经验 Morris 方程将 J_{HD}与 H⋯H(D)距离 d_{HD}可靠地关联了起来[23]。

$$d_{HD}=1.42-0.0167J_{HD} \tag{3.40}$$

式中，d_{HD}为距离，Å(1 Å=0.1 nm)；J_{HD}为偶合常数，Hz。

H—H 键长大于 0.1 nm 的 H_2配合物并不常见，除了通过中子衍射或 J_{HD}，很难与经典的氢化物加以区别。例如，通过中子衍射测得[$Re(H_2)H_5\{P(o-tolyl)_3\}_2$]中的 d_{HH}为 0.136 nm。

3.4.3 反应

不稳定的 H_2配合物很可能是金属氢化物质子化后释放出氢气的中间体。σ-键复分解反应（sigma bond metathesis）中（式 3.41）也涉及了 σ-配合物。例如，氢气与 12e 烷基化物 WMe_6（式 3.32）不能发生氧化加成反应，因为 W 作为 d^0金属已经达到其最高允许氧化态，但 H_2确实容易与 WMe_6反应并释放出 MeH。H_2作为弱配体与金属形成 σ-配合物（没有反馈以及金属氧化），使甲基可以被质子化且不需要发生氧化加成反应（式 3.41，X=Me；Y=H）。



$$L_nM-X+H-Y=L_nM-Y+H-X \tag{3.41}$$

3.4.4 抓氢物种

烷烃 C—H 键的 σ-配合没有 H_2那么强，烷烃配合物的例子仍然很少，例如 $Cp(CO)_2Mn(alkane)$[24]①。如果一个配体已经与金属键合，比如通过 M—P 键，只要金属的电子数不大于 16e、能接受 C—H 键额外的 2e，那么它的 C—H 键得益于螯合作用将很容易通过抓氢作用与金属键合。

92

3.5 键强

键强或键离解能（BDE）被定义为 M—H 键发生均裂所需要的能量（式 3.42）。



$$L_nM-X=L_nM\cdot+X\cdot \tag{3.42}$$

键强允许我们预测一个假想反应的热力学可行性。例如，C—H 键对金属

① 译者注：alkane 即烷烃。

的氧化加成，要求形成足够强的 M—C 键和 M—H 键来补偿 C—H 键断裂必然要失去 90～100 kcal/mol 的能量。有几种方法可用于获得键强，图 3.3 显示了用盖斯定律热力学循环图获得金属氢化物键离解能的方法。如果我们测定循环中除了一步之外其他所有步骤的 ΔG，剩下的那一步，即 M—H 的 BDE 就能被推导出来。通过测定金属氢化物的酸离解平衡常数和氧化共轭碱即金属阴离子所需要的电势，根据式 3.43 和式 3.44 就可估算出步骤 b 和步骤 c 的 ΔG 值。

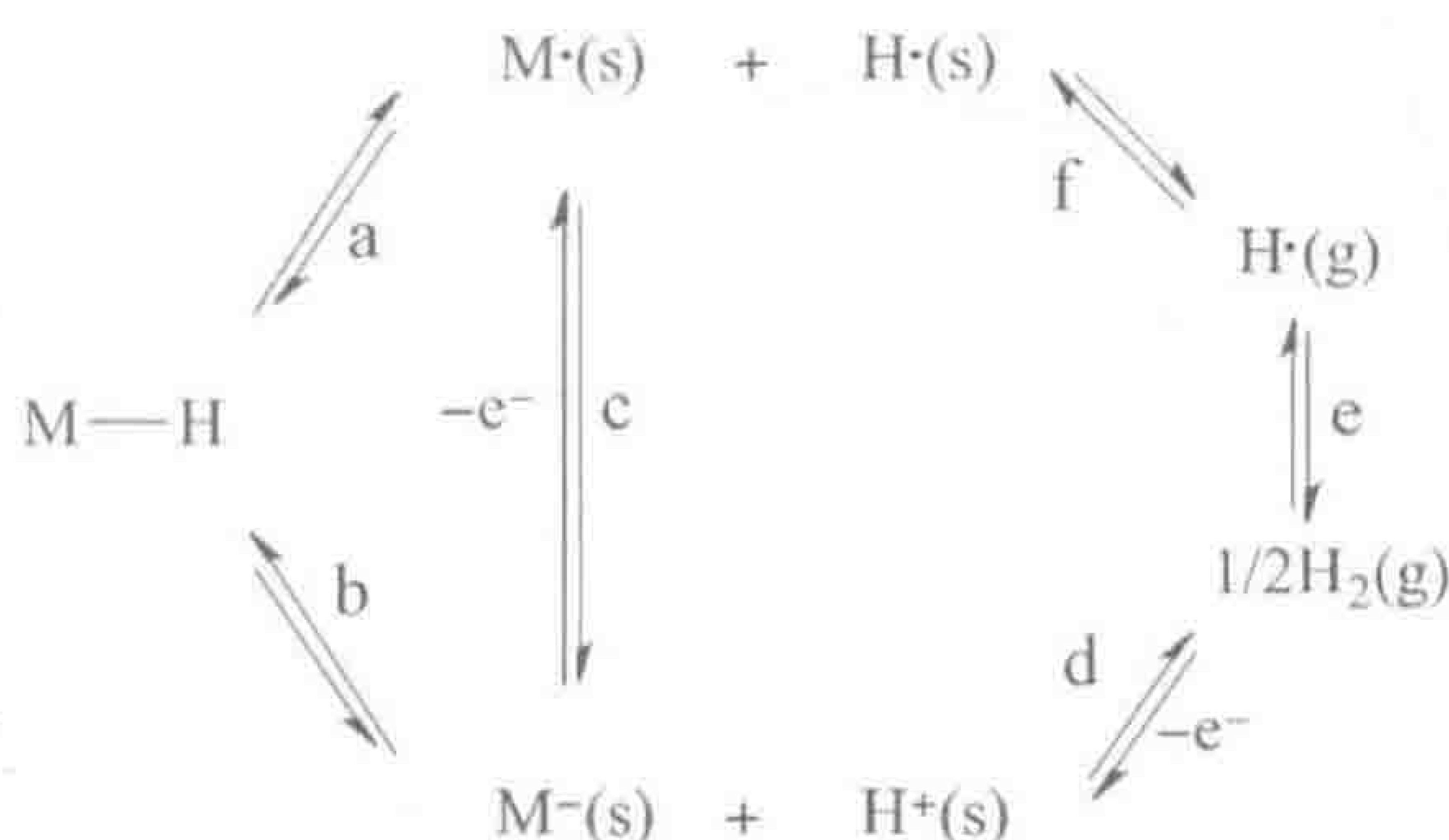


图 3.3　测定 M—H 键强的一种方法中所涉及的热力学循环（s=溶液，g=气体）

$$\Delta G = -RT\ln K \tag{3.43}$$

$$\Delta G = \frac{RT}{F}\ln E_0 \tag{3.44}$$

由 H^+/H_2 电势可以得到步骤 d 的 ΔG 值，剩下的就是众所周知的 H_2 的键强和 H 的溶剂化能。M—H 的 BDE 就能在满足整个催化循环 $\Delta G=0$ 的前提下计算得出。对于 M—C 键的键离解能，Jones 讨论了动力学的方法[25]。

图 3.4 列出了不同类型 M—C 键的典型键离解能数据，以相对 M—C 键的键离解能对已知 H—X 键的键离解能作图。这两组数值间存在很好的相关性，但其线性关系的斜率取决于所研究的体系[26]。烷基遵循一种关系，但共振稳定的自由基遵循另一种（图 3.4）。唯一偏离线性趋势的是，尽管 Me—H 和 H—H 几乎具有相同的键离解能，L_nM—H 的强度却要比 L_nM—CH_3 高约 15～25 cal/mol①。

在有机化学中，出现在大量不同化合物中的同一种键具有相似的键强度，而金属有机化合物却并非如此。具有四取代碳和许多 C—H 键的有机化合物中，不存在强的取代基间的排斥作用。而在金属有机化合物中则相对拥挤得多，配体间排斥力的释放会促使配体离去从而削弱 M—L 的键离解能。例如 $Cp^*Ru(PMe_3)_2Cl$（**3.38**）中八个配位原子直接与金属成键。**3.38** 中作为 π -电

① 译者注：原著有误，根据其第四、五版，应为 kcal/mol。

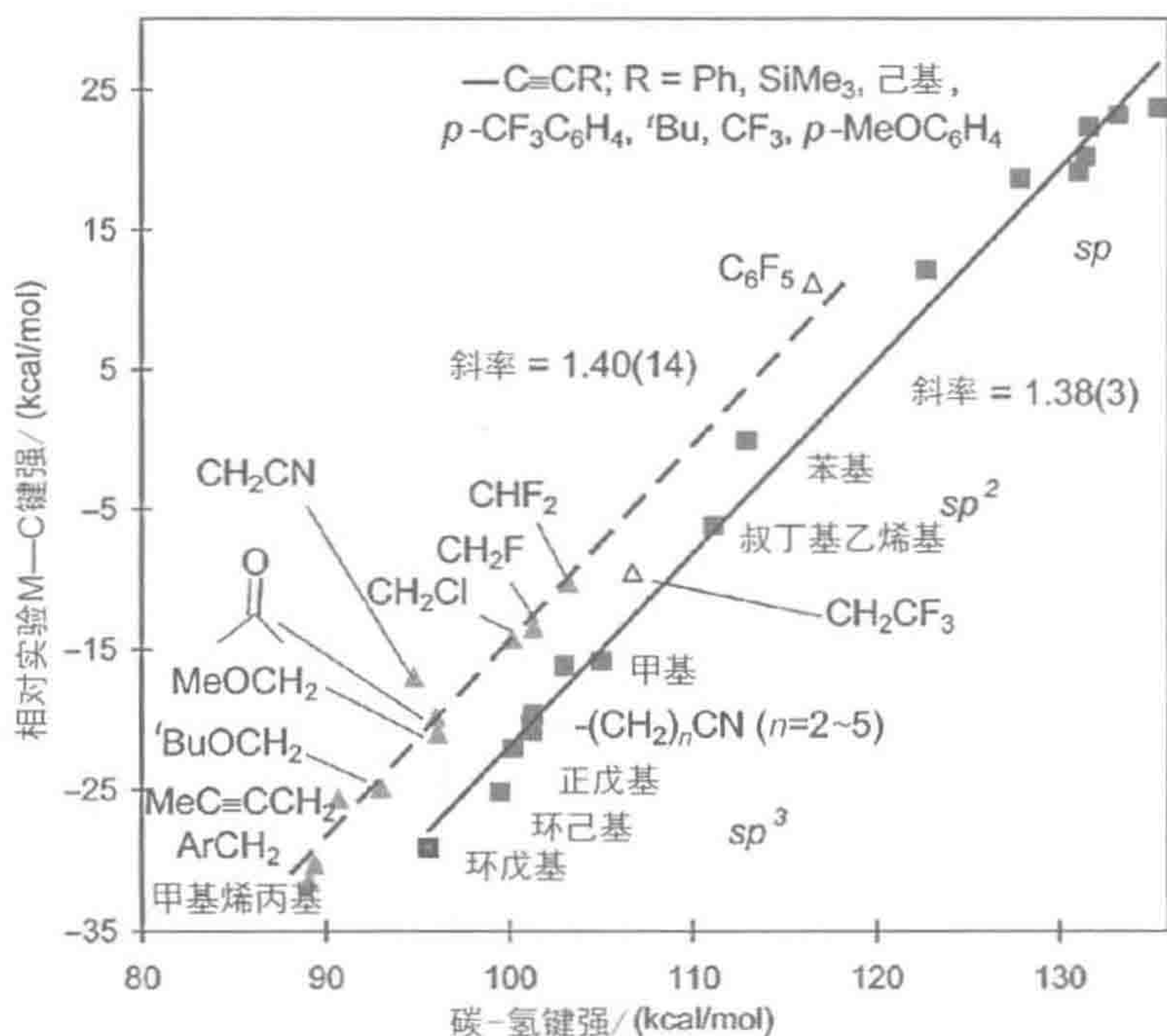
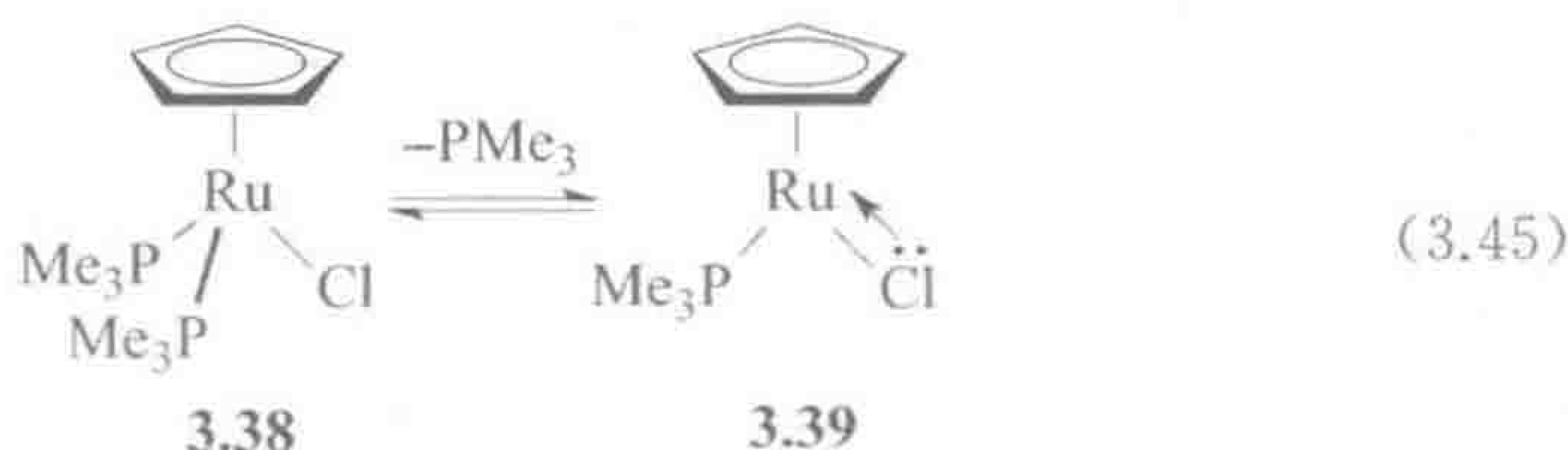


图 3.4 相对实验 M—C 键离解能与 R—H 键离解能关系图：金属烷基化物(实线和方块)、金属(一取代烷基)化合物(虚线和三角形)和偏离点(空三角形)。炔和氰的键离解能通过计算得到(DFT)。来源：Jiao，et al. 2013 [25c]。引用已得到美国化学会许可

子给体的 Cl 会促使 PMe_3 解离；一旦失去 PMe_3，Cl 能通过 π-给电子作用稳定 16e 的金属片段(**3.39**)。相对于没有 π-键的 $Cp^*Ru(PMe_3)_2Me$，**3.38** 中 M—PMe_3 的键离解能也由于 π-电子给体 Cl 而降低。因此，没有一套 BDE 值是可以通用的。实际上，金属羰基化合物中，M—CO 键能处于 22～84 cal/mol① 都有报道。



(3.45)

超分子作用

超分子作用是更弱的一种作用力。在对于生物界非常重要的氢键中，弱

① 译者注：原著有误，根据其第四、五版，应为 kcal/mol。

酸如N—H或O—H键通过5～10 cal/mol① 的弱作用与弱碱结合，这些弱碱通常为N或O的孤对电子，两者结合后形成线型的结构，例如O—H⋯O或者N—H⋯N，这里用⋯表示弱的氢键。在溶液或晶体中好的质子给体和受体共存时，氢键就比较典型。在尝试培养单晶用于测试的过程中，需要考虑形成氢键的条件。倾向于形成氢键的溶剂在结晶过程中会包含到晶体中，从而满足配合物形成氢键的需求。芳基基团之间的芳基堆叠作用是另一种经常在晶体中观察到的稳定作用。

氢键A—H⋯B在弱酸AH和弱碱B间形成。M—H键就是一个弱碱，所以也可以形成结构为N—H⋯H—M或者O—H⋯H—M的氢键，这种氢键通常称为双氢键(DHB)，涉及了质子-氢化物间的相互作用。它的键强与普通氢键差不多，H⋯H距离通常为0.18 nm，比两个H原子的范德瓦尔斯半径之和(0.24 nm)小得多。N—H和O—H酸从侧面接近M—H碱，因为质子需要接近M—H键中构成弱碱的电子对[27]。

- 金属烷基化物通常经β-消除或还原消除反应发生分解(3.1节)；
- 稳定的*d*区金属烷基化物通常缺少β-H或者缺少空配位；
- 金属氢化物和金属分子氢配合物是重要的反应中间体；
- σ-配合作用能活化H_2、C—H键以及有关的化学键。

参考文献

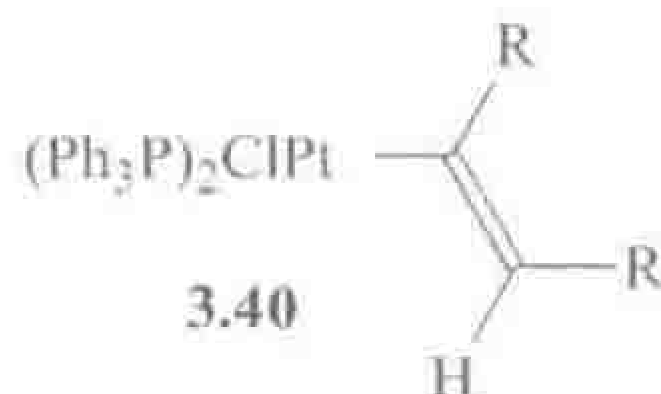
1. E. Frankland, *Experimental Researches in Pure, Applied and Physical Chemistry*, John Van Voorst, London, 1877; M. Sutton, *Chemistry World*, June 2012, 56.
2. M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, 3rd ed., Wiley, New York, 2012.
3. W. A. Nugent, *Angew Chem Int Ed*, **51**, 8936, 2012; M. Livia, *Brilliant Blunders*, Simon & Schuster, New York, 2013.
4. F. A. Adedeji, J. A. Connor, H. A. Skinner, L. Galyer, and G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **159**, 1976.
5. F. Weinhold and C. Landis, *Valence and Bonding*, Cambridge University Press, New York, 2005.
6. M. Brookhart, M. L. H. Green, and G. Parkin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **104**, 6908, 2007.
7. D. A. Pantazis, J. E. McGrady, M. Besora, F. Maseras, and H. Etienne, *Organometallics*, **27**, 1128, 2008; W. Scherer, V. Herz, A. Bruck, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, and D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2845, 2011.

① 译者注：同前。

8. (a) E. Clot, C. Mégret, O. Eisenstein, and R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7817, 2009. (b) C. S. Chan, S. Y. Lee, and K. S. Chan, *Organometallics*, **32**, 121, 2013.
9. P. S. Hanley, S. L. Marquard, T. R. Cundari, and J. F. Hartwig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **134**, 15281, 2012 and refs cited.
10. E. Clot, J. Y. Chen, D. H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Appelhans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8795, 2004.
11. M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **110**, 576, 2010; I. Omae, *J. Organometal. Chem.*, **696**, 1128, 2011.
12. K. C. D. Robson, P. G. Bomben, and C. P. Berlinguette, *Dalton Trans.*, **41**, 7814, 2012; P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, and C. P. Berlinguette, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1438, 2012.
13. B. Butschke and H. Schwarz, *Chem. Sci.*, **3**, 308, 2012.
14. A. B. Chaplin, R. Tonner, and A. S. Weller, *Organometallics*, **29**, 2710, 2010.
15. R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **27**, 771, 2003.
16. Y. Matsubara, E. Fujita, M. D. Doherty, J. T. Muckerman, and C. Creutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15743, 2012.
17. J. C. Green, M. L. H. Green, and G. Parkin, *Chem. Commun.*, **48**, 11481, 2012.
18. W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, and M. Brookhart, *Science*, **326**, 553, 2009.
19. A. B. Chaplin and A. S. Weller, *J. Organometal. Chem.*, **730**, 90, 2013. P. Gualco, A. Amgoune, K. Miqueu, S. Ladeira, and D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4257, 2011; N. Takagi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11749, 2012.
96
20. G. J. Kubas, *Metal–Dihydrogen and σ-Bond Complexes: Structure, Theory, and Reactivity*, Kluwer Academic, New York, 2001.
21. G. Dobereiner, A. Nova, N. D. Schley, N. Hazari, S. Miller, O. Eisenstein, and R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7547, 2011.
22. D. Devarajan and D. H. Ess, *Inorg. Chem.*, **51**, 6367, 2012.
23. R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2381, 2008.
24. J. A. Calladine, S. B. Duckett, M. W. George, S. L. Matthews, R. N. Perutz, O. Torre, and K. Q. Vuong, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2303, 2011; S. D. Pike, A. L. Thompson, A. G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, and A. S. Weller, *Science*, **337**, 1648, 2012.
25. (a) M. E. Evans, T. Li, A. J. Vetter, R. D. Rieth, and W. D. Jones, *J. Org. Chem.*, **74**, 6907, 2009; (b) G. Choi, J. Morris, W. W. Brennessel, and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9276, 2012; (c) Y. Jiao, M. E. Evans, J. Morris, W. W. Brennessel, and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6994, 2013.
26. E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, and R. N. Perutz, *Acct. Chem. Res.*, **44**, 333, 2011.
27. N. V. Belkova, L. M. Epstein, and E. S. Shubina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **3555**, 2010.

思　考　题

3.1　$[Pt(Ph_3P)_2(RC\equiv CR)]$与 HCl 反应生成 **3.40**，其产物烯基中的 H 相对于金属处于内侧，请假设一个机理解释这一反应过程。



3.2　后过渡金属氢化物与 $CH_2{=}CF_2$发生插入反应时，你认为从哪端进行插入可以得到最稳定的金属烷基化物？

3.3　请设计一个有效的方法，以 $IrClL_3$、LiMe 和 MeCl 为原料制备 $IrMe_3L_3$。

3.4　请假设三个结构尽可能不同的烷氧基，假定用它们来合成一系列稳定的金属衍生物，如 $Mo(OR)_6$类型的分子。你认为 $CpFe(CO)_2(OR)$中烷氧基的 O 原子处是线性的还是弯曲的？并请解释。

3.5　$H_2Fe(CO)_4$和 ReH_9^{2-}的价电子数是多少？如果这两个物种任何一个具有非经典的结构，它们的电子数会改变吗？

3.6　为什么当 X=H 而 Y 没有孤对电子时，X—Y 型配体只能与过渡金属形成 2 电子 3 中心键？（提示：如果 X 和 Y 是非氢基团，考虑可能的其他结构形式）

3.7　对金属加以氧化有时会促进还原消除反应的发生，请解释为什么。

3.8　请给出下列配合物的价电子数、金属氧化态和 d^n 构型：$L_3Ru(\mu\text{-}CH_2)_3RuL_3$、$[(CO)_5Cr(\mu\text{-}H)Cr(CO)_5]^-$ 和 WMe_6。

3.9　$Me_2CHMgBr$ 与 $IrClL_3$反应生成 $IrHL_3$，如何解释该反应？生成的有机产物是什么？

3.10　某个 16e 金属氢化物可以催化自由 1-丁烯转化为自由 2-丁烯，请给出合理的机理，用符号[M]—H 表示催化剂。请问 18e 的金属氢化物能催化这一反应吗？

3.11　为什么负氢解离能（第 75 页）受溶剂影响很大，而键离解能 BDE（式 3.42）受溶剂影响不大？

第 4 章

羰基配合物、膦配合物以及取代反应

现在我们来介绍关键的 2e 配体类型，即 CO、有机膦以及 N-杂环卡宾。并将了解取代反应中一个配体如何取代另一个，式 4.1 中特别列出了金属羰基配合物中 CO 基团被有机膦 PR_3取代这一经典例子。该反应所涉及的原理将在后文例如催化部分再次出现。



$$L_nM-CO+PR_3=L_nM-PR_3+CO \tag{4.1}$$

4.1 金属羰基配合物

1884 年，Ludwig Mond(1839—1909)[1]的一个偶然发现为实践和理论研究带来了重大进展。在发现化工厂的部分热镍阀门会被一氧化碳气体侵蚀后，他特意在一氧化碳气流中加热镍粉，得到了首个金属羰基化合物 $Ni(CO)_4$。在Mond 的镍精炼过程中，挥发性的羰基配合物很容易分离出来，然后通过再次剧烈加热即分解得到纯镍。这一结果给 Kelvin 留下了深刻的印象，他评论 Mond“为镍插上翅膀”。

每当配体的给电子原子参与到一个多重键中，如羰基中，我们得到一个不饱和配体。与 PR_3一起，这些配体都属于软的 π-电子受体，因为它们能够通过反馈的方式接受金属的 d_π电子(1.9 节)。相比之下，硬配体具有电负性给电子原子，且都是饱和的，通常属于 π-电子给体(如 H_2O 和—OR)。

前线轨道，即金属 M 的 d_σ和 d_π轨道以及 CO 配体的 C(lp)和 CO(π^*)，主导着 M—CO 的成键。如图 4.1(a)和 4.1(b)所示，在自由 CO 中 C 和 O 都是 sp 杂化。每个原子被单电子占据的 sp 轨道和 p_z轨道分别组合成一个 σ-键和一个 π-键。留下 C 原子的 p_y轨道未被占据，O 原子的 p_y轨道填充有 2 个电子，因此第二个给予型 π-键是通过将 O(p_y)的孤对电子转移给空的 C(p_y)轨道形成的。这种电子转移导致了分子的 C^-—O^+极化，然而由于氧原子的电负性更高，该极化效果几乎完全被上述三个成键轨道的部分 C^+—O^-极化抵消。因此，自由 CO 分子中含有一个三重键，其静电偶极矩接近于零。

如图 4.1(c)所示，由于 O 的电负性远大于 C，O(p_z)轨道的能量比 C(p_z)轨道的能量低很多。CO(π)轨道在能量上更接近 O(p_z)，故所形成的 C—O π-键拥有更多的 O(p_z)特征，使 π-键朝向 O 极化。一般而言，成键轨道的极

化方向与其反键轨道的极化方向相反，因此 π^*-反键轨道即 CO(π^*)朝向 C 极化。最终 CO 分子具有如图 4.1(d)(上)所示的价键结构。

图 4.1(e)显示了金属配合物中 M—CO 的成键方式。C(sp)孤对电子轨道向 M(d_σ)空轨道贡献 2 个电子，使金属的电子数增加 2e，这一作用对 CO 的键没有太大的影响。满填的 M(d_π)轨道将其电子反馈给 CO 的 π^*-键，这一

100

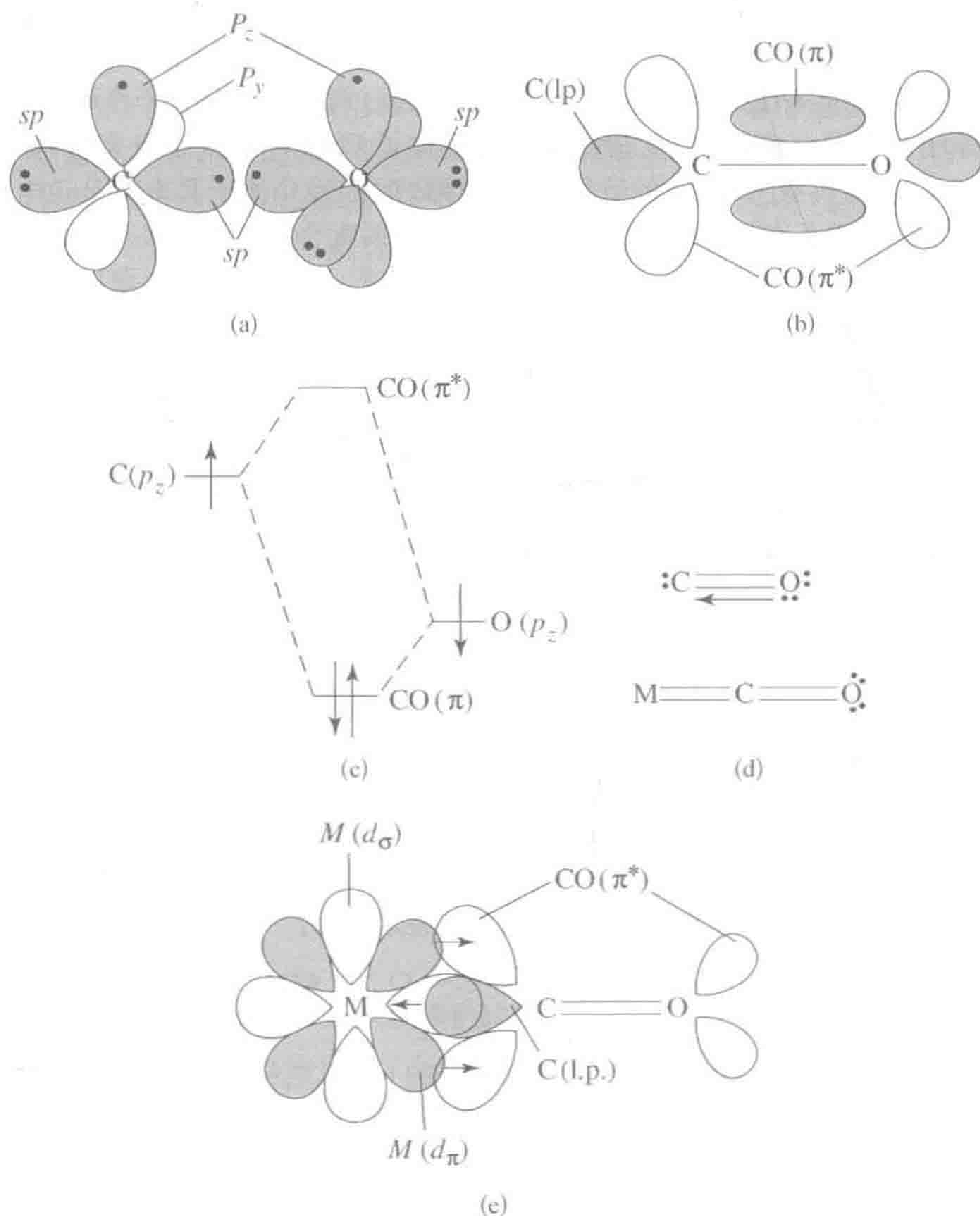
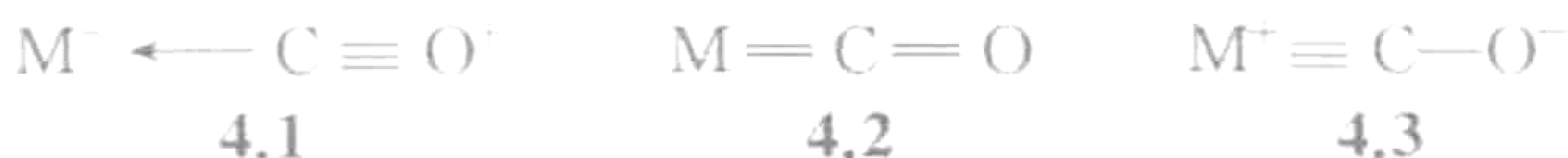


图 4.1　CO 和羰基配合物的电子结构。阴影代表已占轨道，(a)和(b)表示由 C 和 O 构成 CO，每个原子有两个 p 轨道和两个 sp 杂化轨道。(a)中黑点代表占据 C 和 O 原子轨道的电子；(b)中只显示了两组相互垂直 π-轨道中的一组；(c) CO π-键的分子轨道示意图；(d) CO 和 MCO 片段的价键结构；(e) MCO 片段的分子轨道示意图。再次强调，图中只显示两组相互垂直 π-轨道中的一组

过程使 M—C 键级升高、C—O 键级降低，因为 π^*-轨道任何程度的填充都将削弱其相应的 π-键强度。如果反馈键足够强，M—C 键可以从单键升为双键，而 CO 键将会相应地由三键削弱至双键，得到如图 4.1(d)(下)所示的价键结构。

金属与 CO 的 C 原子成键而不是与 O 原子成键，这是因为配体的 HOMO 是 C 的孤对电子轨道；而 O 的电负性更大，它的轨道能量更低，其孤对电子碱性较弱。此外，由于 $CO(\pi^*)$ 的 LUMO 轨道朝向 C 原子极化，M—CO 形成 π-键的轨道重叠也是金属与 C 键合时最佳。CO 对 M_σ①的供电子作用降低了 C 原子的电子云密度，而反馈作用同时增加了 C 和 O 的电子云密度，因为 $CO(\pi^*)$ 同时具有 C 和 O 的特征。结果导致配位后 C 原子具有部分正电性 δ^+，而 O 原子具有部分负电性 δ^-，即 CO 与金属配合后发生了极化。红外光谱显示，配位后 CO 伸缩振动谱带强度大幅提高，这是因为强度取决于偶极矩，见第 10.8 节中相关讨论。

金属诱导的极化也活化了键合的 CO 配体，使其能发生化学反应，碳原子能接受亲核进攻，而氧原子能接受亲电进攻。其他配体 L_n 以及配合物的净电荷对极化程度起到调节作用。在 $L_nM(CO)$ 中，如果 L 具有强 π-酸性，如 $Mo(CO)_6$ 中的 CO，或者配合物是阳离子，如 $Mn(CO)_6^+$，则 CO 碳具有明显 δ^+ 的性质，因为 CO 对金属的 σ-给电子作用强于金属对 CO 的反馈。如果 L 是好的给电子配体或者配合物是阴离子，如 $Cp_2W(CO)$ 或 $[W(CO)_5]^{2-}$，则增强的反馈作用消除了 C 的 δ^+ 电荷，但使 O 具有更多 δ^- 的性质。CO 表现为一个纯粹 σ-电子给体的极限价键结构如 **4.1**② 所示，中间状态见 **4.2**，而 **4.3** 表示 CO 的 π_x^* 和 π_y^* 都接受金属反馈的极限结构。两种极限结构 **4.1** 和 **4.3** 在实际中都不能达到，但可以认为每一种极限结构都对真实结构有不同的贡献。在共价模型中，CO 在 **4.1**、**4.2** 和 **4.3** 中的电子数总是 2e——确实如此，一个配合物的所有共振式总是具有相同的电子数。类似这样的极化效应也决定了其他不饱和配体的反应性，细微差别具体取决于特定配体。



通过红外光谱，我们可以判断任何特定的 CO 其结构处于 **4.1** 和 **4.3** 两个极限结构之间的位置。因为 **4.3** 中 C=O 的键级比 **4.1** 中的低，结构 **4.3** 对真实结构的贡献越大，观察到的 CO 伸缩振动频率 $\nu(CO)$ 就越低，$\nu(CO)$ 的正常范围为 1 820～2 150 cm^{-1}。从分子轨道示意图也能得出相同的结论：金属对 CO 的 π-反馈作用占据的是 C=O π^*-反键轨道，因此使 CO 键变长、变弱。因此 $\nu(CO)$ 吸收带的位置成为检测金属 π-碱性的量度。从吸收带的数量和

① 译者注：根据上下文，这里用 M d_σ 更合适。

② 结构 **4.1**、**4.2** 和 **4.3** 中的 + 和 − 是形式电荷，并不代表真实电荷，后者用 δ^+ 和 δ^- 表示。

类型，我们可以推断存在的CO的数量及其立体化学(10.8节)。

当CO与很弱的π-给电子金属成键时，**4.1**形式对成键的贡献最大，其具有很高的ν(CO)吸收频率。一些被称为"非经典的羰基"，其相应共振甚至出现在比自由CO的2 143 cm^{-1}更高的频率处[2]。甚至d^0金属也可以与CO键合，例如，形式上d^0 Ti(Ⅳ)的羰基配合物$[Cp_2Ti(CO)_2]^{2+}$，其ν(CO)吸收带出现在2 099 cm^{-1}和2 119 cm^{-1}。π-给电子能力最弱的一个例子是$[Ir(CO)_6]^{3+}$，其ν(CO)吸收带分别出现在2 254 cm^{-1}、2 276 cm^{-1}、2 295 cm^{-1}。相关配合物$[IrCl(CO)_5]^{2+}$的X-射线衍射结构显示具有长的M—C键[0.202(2) nm]和短的C—O键[0.108(2) nm]，正如从结构**4.1**所预期。目前，已知最高氧化态的羰基配合物是*trans*-$[OsO_2(CO)_4]^{2+}$，其ν(CO)为2 253 cm^{-1}。与之相反，具有非常低ν(CO)的羰基配合物是负氧化态的(如$[Ti(CO)_6]^{2-}$，ν(CO)=1 747 cm^{-1})，或者含有一个单独的CO、并同时含有其他非π-受电子配体(如，$[ReCl(CO)(PMe_3)_4]$，ν(CO)=1 820 cm^{-1})，这类配合物具有短的M—C键和长的C—O键。具有如此宽范围的振动行为，羰基配体比我们通常所表达的形式要明显松弛，我们可以看到M—CO和M—C═O这样的表达，但无论选择何种形式，以上讨论的成键模式仍然适用。

102

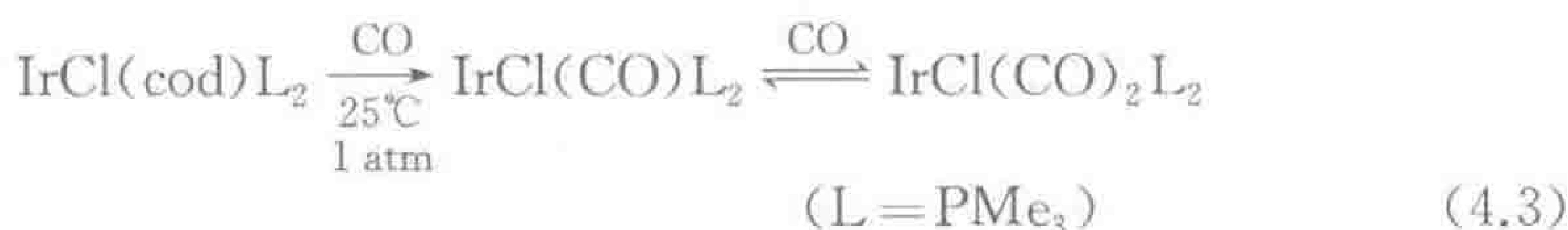
4.1.1　羰基配合物的制备

典型合成方法见式4.2～式4.7。

(1) 由CO和低价态金属物种制备：



$$Fe \xrightarrow[200℃,\ 200\ atm^{①}]{CO} Fe(CO)_5 \quad (4.2)$$

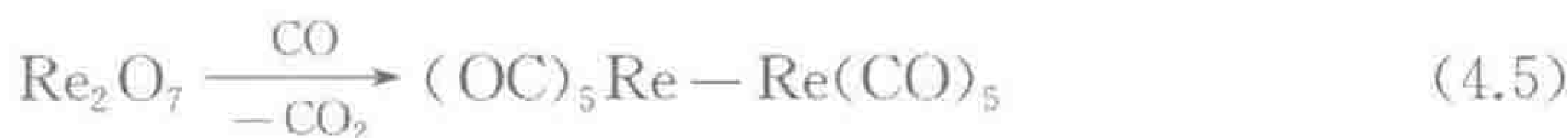


$$IrCl(cod)L_2 \xrightarrow[25℃,\ 1\ atm]{CO} IrCl(CO)L_2 \overset{CO}{\rightleftharpoons} IrCl(CO)_2L_2 \quad (L=PMe_3) \quad (4.3)$$

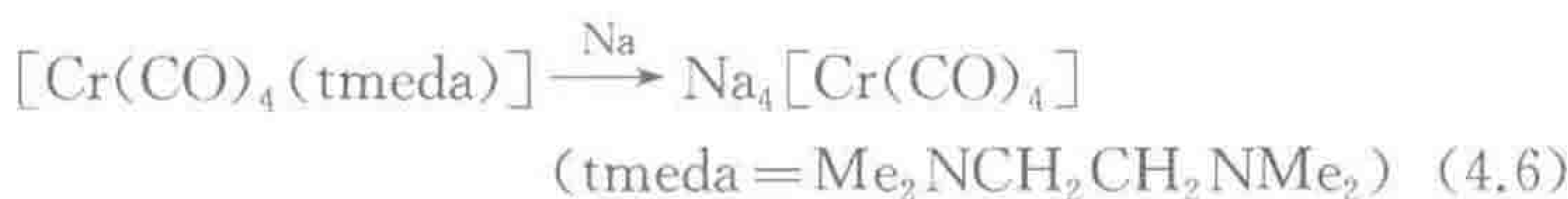
(2) 由CO和还原剂(还原羰基化)制备：



$$NiSO_4 \xrightarrow[[S_2O_4]^{2-}]{CO} Ni(CO)_4 \quad (4.4)$$



$$Re_2O_7 \xrightarrow[-CO_2]{CO} (OC)_5Re-Re(CO)_5 \quad (4.5)$$



$$[Cr(CO)_4(tmeda)] \xrightarrow{Na} Na_4[Cr(CO)_4] \quad (tmeda=Me_2NCH_2CH_2NMe_2) \quad (4.6)$$

① 译者注：1 atm = 101 325 Pa，后文同。

(3) 由一个活泼的有机羰基化合物和一个低价态金属物种制备：

$$RhClL_3 \xrightarrow[\text{氧化加成}]{RCHO} L_3ClRh(COR)(H) \xrightarrow[-L]{\alpha-\text{消除}} L_2ClRh(CO)(R)(H) \xrightarrow[\text{还原消除}]{-RH} RhCl(CO)L_2 \quad (4.7)$$

103

第一种方法(式 4.2 和式 4.3)需要一个低氧化态的金属，因为只有 π-碱性金属能与 CO 很好地成键。高氧化态的配合物也能作为起始原料，只是首先需将其还原(式 4.4)。偶尔，甚至 CO 自身也可以作为还原剂，如式 4.5 中所示用于还原 Re(Ⅶ)。式 4.6 显示了强 π-电子受体 CO 是如何通过将负电荷离域到氧上来稳定多阴离子物种的。配合物 $Na_4[Cr(CO)_4]$具有特别低的 ν(CO)，为 1 462 cm^{-1}，配合物上非常高的负电荷以及 Na^+ 对羰基氧的离子配对作用均有利于形成 **4.3** 类型的共振式 M≡C—ONa。

式 4.7 阐述了从有机物中攫取 CO 的过程，本例为从醛中攫取。此反应需要三步：(i) C—H 键的氧化加成；(ii) α-消除反应(或者迁移插入反应的逆反应)；(iii) 还原消除。该反应之所以成功，部分是因为形成了热力学稳定的羰基产物，为攫取 CO 提供了驱动力。

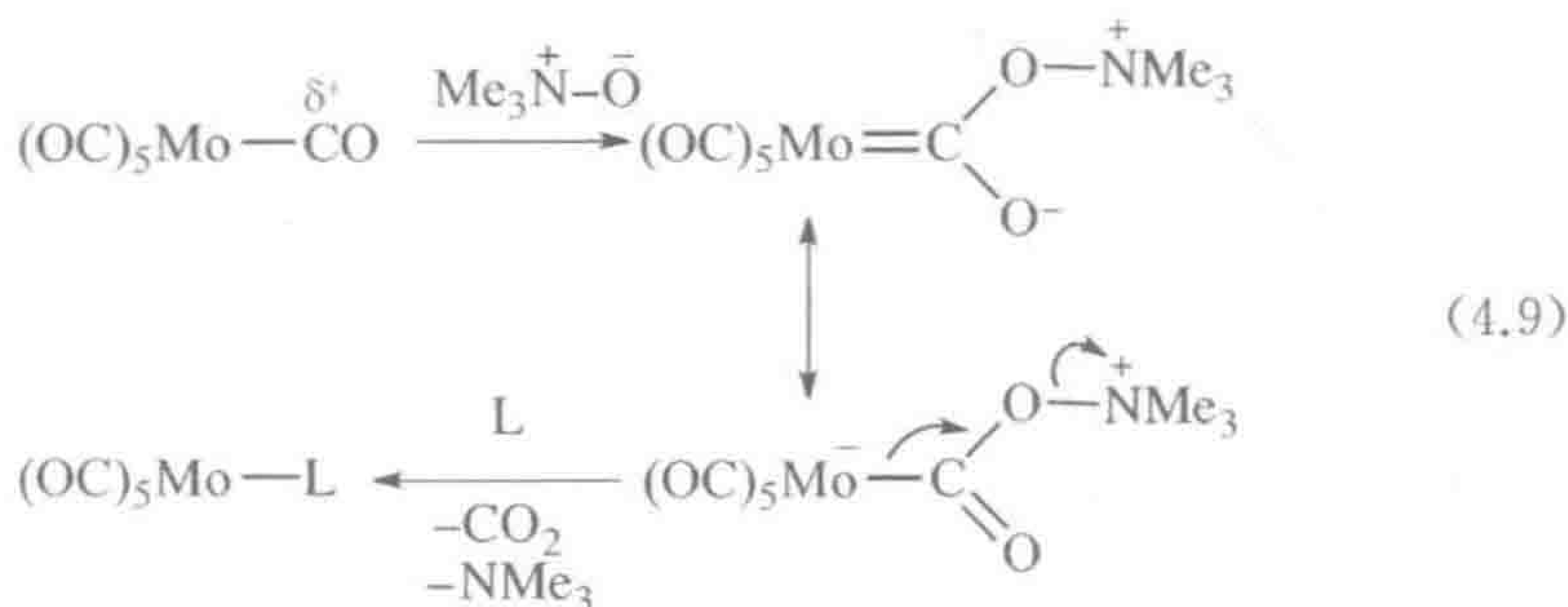
4.1.2 羰基配合物的反应

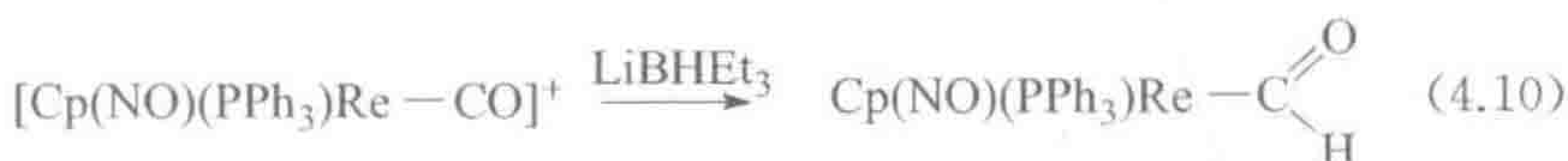
CO 可以作为非反应性的“观众”配体或反应性的“演员”配体。式 4.8～式 4.12 列举的反应都依赖于成键后 CO 的极化，以及共配体的性质、配合物的净电荷变化。例如，反应类型(1)和(3)是由 CO 中碳的亲电性推动的，而反应类型(2)是由 CO 中氧的亲核性促成的。

(1) 对碳的亲核进攻：

$$(OC)_5Mo-\overset{\delta+}{C}O \xrightarrow{Nu^-} (OC)_5Mo{=}C(Nu)(O^-) \longleftrightarrow (OC)_5\bar{Mo}-C(Nu){=}O$$

$$\xrightarrow{MeI} (OC)_5Mo{=}C(Nu)(OMe) \longleftrightarrow (OC)_5\bar{Mo}-C(Nu){=}\overset{+}{O}Me \quad (4.8)$$





104

(2) 对氧的亲电进攻：



(3) 迁移插入反应：



式 4.8 和式 4.9 的反应生成了卡宾配合物(第 11.1 节)或具有 M═C 多重键的类卡宾中间体。式 4.10[①] 所示的反应非常少见，反应中牢固键合的 CO 能从金属配合物中除去，在金属上留下一个空位。这种情况下，CO 可以被一个弱的配体 L 取代，而通常该配体是不能置换 CO 的。作为一个 2e 试剂，H^- 不能进攻式 4.10 中具有 18e 的 Re 配合物，但能进攻 CO 中的碳原子得到一个甲酰基配体，在本例中由于 18e 的配合物没有空配位可以让甲酰基重排成羰基氢配合物，故该配体仍是稳定的。式 4.11 中，大体积的酸和 0e 试剂 $AlMe_3$ 更容易与 CO 中的氧成键，而不是像 H^+ 一样进攻金属。式 4.12 显示了迁移插入反应(7.2 节)。最初的 3e (Me)(CO)配体组在反应中变成了 1e COMe 配体，在金属上产生 2e 的空配位，随后 2e 的 PMe_3 配体结合到该空配位上从而捕获了反应产物。

4.1.3　桥联羰基

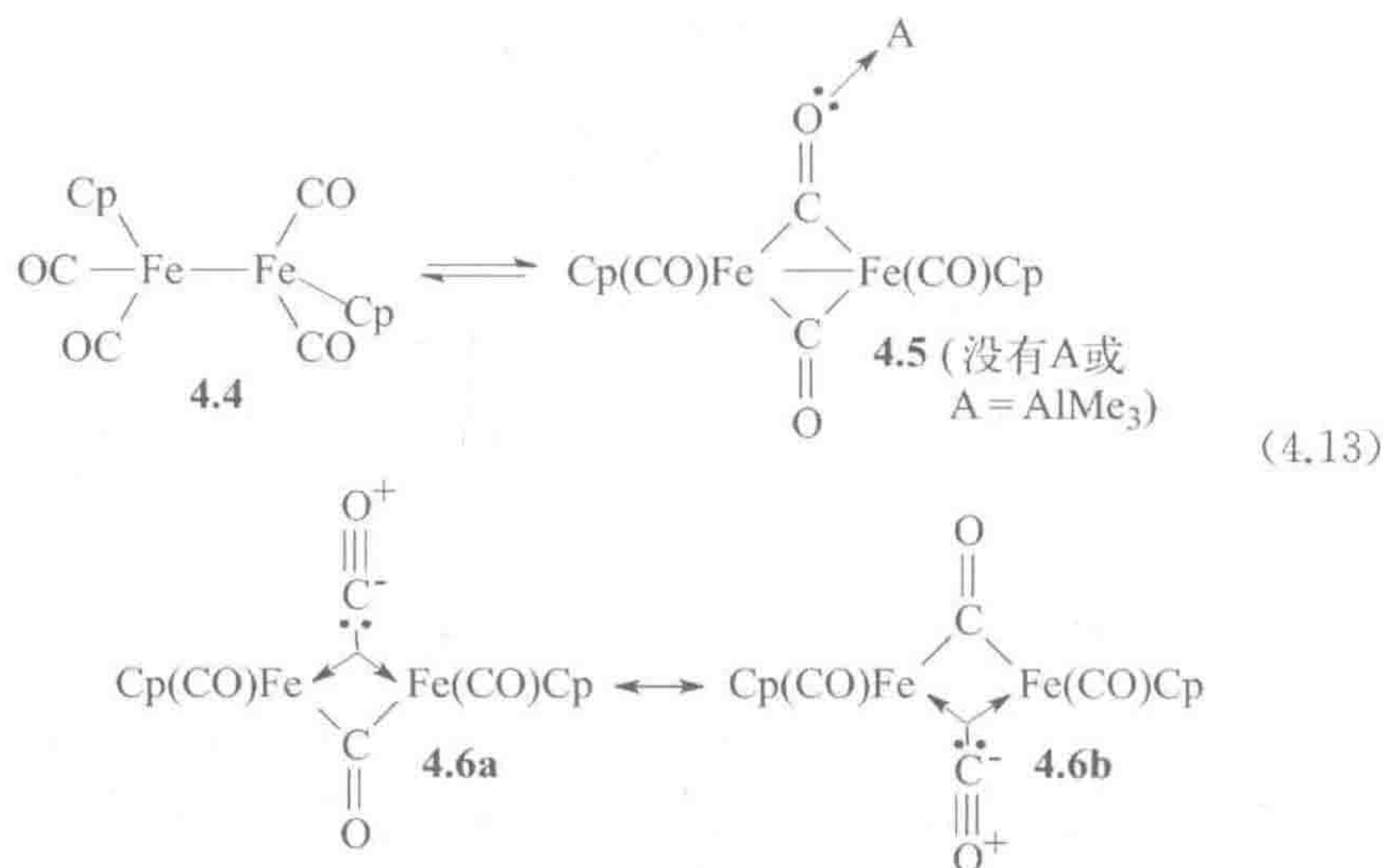
CO 经常形成桥联结构，但从端基变成桥基，其电子数保持不变(如 **4.4** 和 **4.5**)。在传统成键模式中，15e $CpFe(CO)_2$ 片段在 **4.4** 中通过形成一个 M—M 键构成完整的结构，其 M—M 键为每个金属提供 1e，端基 CO 电子数为 2e。在 **4.5** 中，两个类酮结构的桥联 μ^2-CO，每一个均向每个金属提供 1e，M—M 键也提供 1e 给每个金属，该特征往往伴随着 μ^2-CO 这种成键模式。

在另一种与理论计算更为一致的 μ^2-CO 成键模式中，CO 或者像酮一样

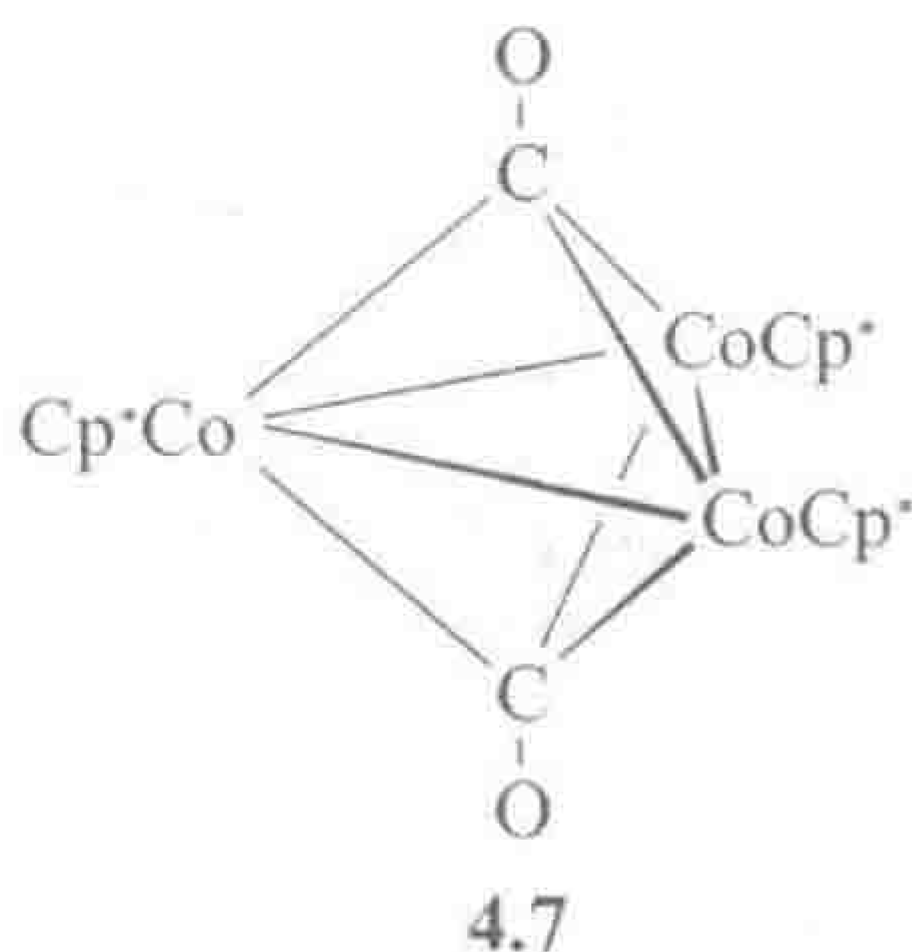
① 译者注：式 4.10 中没有脱除 CO 一步，原著有误。参考第四版，应指式 4.9。

桥联且没有 M—M 键，或者被看成通过 2e，3c 键进行桥联，类似于 2.1 节中讨论的 M(μ-H)M 结构。在这种类型的 μ-CO 中，C 孤对电子对于每个金属均是一个 2e 配体，此外也没有 M—M 键[3]。结构 **4.6a～b** 显示了该模式如何应用于化合物 **4.4**，其同时含有这两种类型的羰基。虽然这种模式更加现实，但因为太新而没有得到普遍认同，且由于该领域的文献依旧采用了传统的模式，在本书中我们也依然如此。

105



与 μ^2-CO 的结构更像酮这一特点相符合，红外光谱中 ν(CO) 伸缩振动频率下降到 1 720～1 850 cm^{-1}，μ^2-CO 中氧的碱性比端基 CO 的更强。例如，路易斯酸与 μ^2-CO 中的 O 结合更强，使式 4.13 的平衡向 **4.5** 方向进行。ν(CO) 处于 1 600～1 730 cm^{-1} 的三重甚至四重桥联 CO 基团在金属簇合物中也可见到，例如 $(Cp^*Co)_3(\mu^3\text{-}CO)_2$ (**4.7**)。



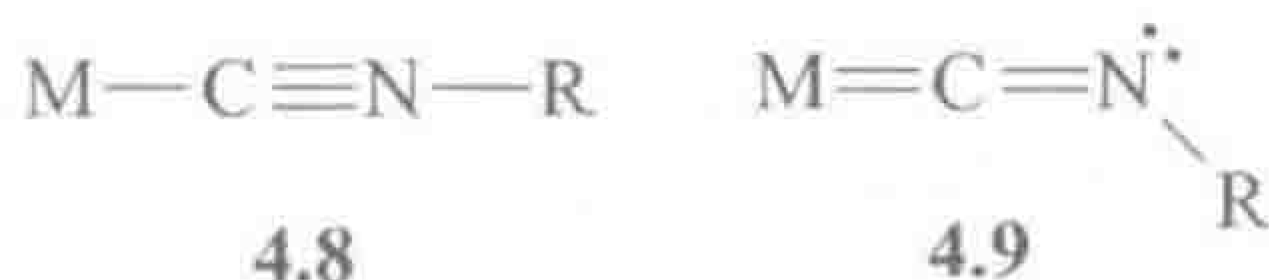
4.7

4.1.4　异腈

用 RN 取代 CO 中的 O 得到异腈 RNC。由于比 CO 的供电子能力更强，RNC 比 CO 更常见于阳离子、高氧化态和高配位数的配合物中，如

$[Pt(CNPh)_4]^{2+}$和$[Mo(CNR)_7]^{2+}$，类似的 CO 配合物仍没有报道。与 CO 相比，异腈较难形成桥联配合物，异腈中的碳更易受亲核进攻得到氨基卡宾配合物(11.6 节)，此外具有更强的发生迁移插入反应的趋势。与 CO 的 ν(CO)不同，异腈配合物中的 ν(CN)经常比自由配体中的能量更高。CO 中 C 的孤对电子占据的是 C，O 非键轨道，而在 CNR 中 C 的孤对电子占据 C，N 反键轨道。因此 C 的一对孤对电子给予金属对 ν(CO)来说影响不大，但却使 ν(CN)升高。反馈键使 ν(CO)和 ν(CN)均降低。取决于 σ-键和 π-反馈键的平衡程度，弱的 π-给电子金属如 Pt(Ⅱ)使 ν(CN)升高，而强的 π-给电子金属如 Ni(0)使ν(CN)降低。异腈与金属键合后通常仍能保持线性结构(**4.8**)，但金属给电子能力很强时，如 d^2 $NbCl(CO)(CNR)(dmpe)_2$，异腈在 N 处发生弯曲(**4.9**，C—N—C：129°～144°)。**4.9** 中其 M—C 键也异常的短(0.205 nm，与 Nb—C 单键键长 0.232 nm 相比)，ν(CN)也很低(**4.9**，1 750 cm^{-1}；**4.8**，～2 100 cm^{-1})。挥发性异腈产生的严重的恶臭气味可能也是形成配合物的结果——它们与鼻腔内部的铜离子感受器成键。

106



4.1.5　硫代羰基

自由的硫代羰基 CS 在－160℃以上不稳定，因此尽管已知有大量含 CS 配体的配合物，如 $RhCl(CS)(PPh_3)$(式 4.14)和 $Cp(CO)Ru(\mu^2\text{-}CS)^2RuCp(CO)$①，但到目前为止没有一个是“纯的”或者说是均配型的配合物 $M(CS)_n$。这些配合物通常从 CS_2 合成得到或者是将 CO 转化成 CS 得到。可能由于第二周期元素如 S 较难形成双键，类似于 **4.3** 的 $M^+≡C—S^-$ 对于 M(CS)比 **4.3** 对M(CO)更为重要。因此 M—C 键趋向于更短，CS 是一个比 CO 更好的 π-电子受体，而 CO 比 CS 更容易被取代。



$$RhCl(PPh_3)_3 \xrightarrow{CS_2} RhCl(CS)(PPh_3)_2 + SPPh_3 \tag{4.14}$$

硫代羰基配合物的典型 ν(CS)范围：自由 CS，ν(CS)为 1 273 cm^{-1}，$M_3(\mu^3\text{-}CS)$的 ν(CS)处于 1 040～1 080 cm^{-1}，$M_2(\mu^2\text{-}CS)$的 ν(CS)处于 1 100～1 160 cm^{-1}，M—CS 的 ν(CS)处于 1 160～1 410 cm^{-1}。

4.1.6　亚硝酰基

与 CO 一样，亚硝酰基 NO^+ 是一个 2e 配体，亚硝酰基配合物往往从盐

① 译者注：原著错误，应为 $Cp(CO)Ru(\mu^2\text{-}CS)_2RuCp(CO)$。

$[NO]BF_4$(式 4.15)合成得到[4]。与 CO 等电子，NO^+ 以线型方式与金属键合。它的正电荷以及电负性 N 原子的存在使 NO^+ 成为比 CO 更强的 π-电子受体。在一些例子中，NO 能以弯曲形式与金属成键，这时亚硝酰基被认为是一个阴离子配体 NO^-。

107

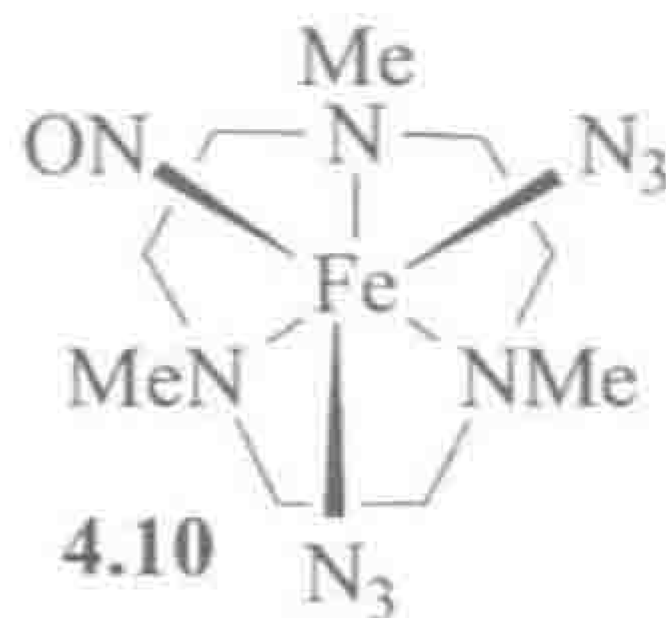


$$CpMo(CO)_2(\eta^3-allyl) \xrightarrow{NOBF_4} [CpMo(CO)(NO)(\eta^3-allyl)]BF_4 \quad (4.15)$$

NO 可以被看作一个 3e 试剂，通过与金属形成线型的 NO(*lin*-NO)的配合物使金属氧化态降低 1 个单位，因为 NO 提供了 1 个电子给金属，自身成为与金属键合的 NO^+。例如，如果我们从 $W(lin-NO)_4$ 中以 NO^+ 的形式移去 *lin*-NO 配体，可以得到 d^{10}W(—Ⅳ)；加上两个 NO^+ 配体的电子数 2×4e 可以得到 18e①。或者，如果我们从 6e 的 W 原子开始，再加上四个中性 NO 配体的 4×3e，也可以得到 18e。

NO 是具有氧化还原活性的配体：式 4.16 显示了来自 Co(Ⅰ)的 2e 能通过内部的氧化还原反应转移到 lin-NO 上生成弯曲型 NO 的配合物。弯曲型 NO，可被看作 X 配体，从而使金属的氧化态增加 2。因此式 4.16 中的产物是 Co(Ⅲ)及 16e 结构，因为 NO^+ 转变成了一个 X 型的 NO^-。正如卤素的孤对电子可以用来稳定 16e 的金属(3.5 节)，弯曲型 NO 中名义上未配位的 N 原子孤对电子也可起到相同的作用，因为含有弯曲型 NO 的配合物往往是 16e 结构的(如果包括 π-孤对电子，则达到 18e)。

故意模棱两可的 Feltham-Enemark 表示法很有用处，因为它不关心 NO 是线型还是弯曲型，而仅考虑分子中的 $M(NO)_y$ 部分，将金属 d_π 和 NO π^*-轨道的电子数加起来。例如，在$[(tacn^*)Fe(NO)(N_3)_2]$(**4.10**)中，我们除去非 NO 配体，即 L_3-型的 tacn* 和两个 X-型的 N_3^- 得到$\{Fe(NO)\}^{2+}$。在共价模型中，中性的 Fe 是 d^8，中性的 NO 有 1 个 π^*-电子，总共有 9 个电子。现在考虑$\{Fe(NO)\}^{2+}$上的二价正离子电荷，价电子数则调整为 7e，用这种表示法就成为了$\{Fe(NO)\}^7$。

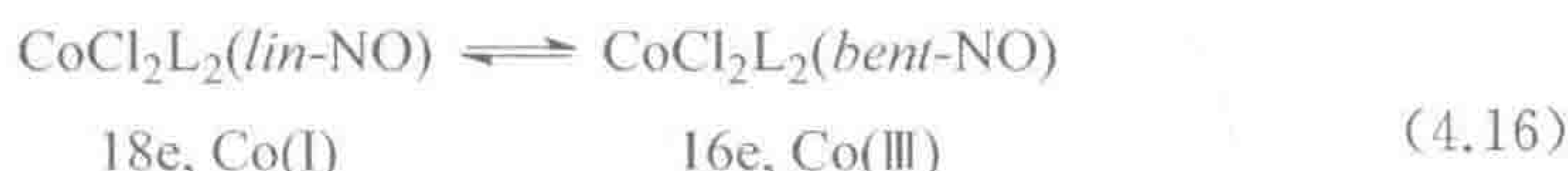


① 译者注：$W(lin-NO)_4$ 中有四个 NO^+ 配体，在离子模型中 NO^+ 提供 2e，故应为“加上四个 NO^+ 配体的电子数 4×2e 可以得到 18e”。

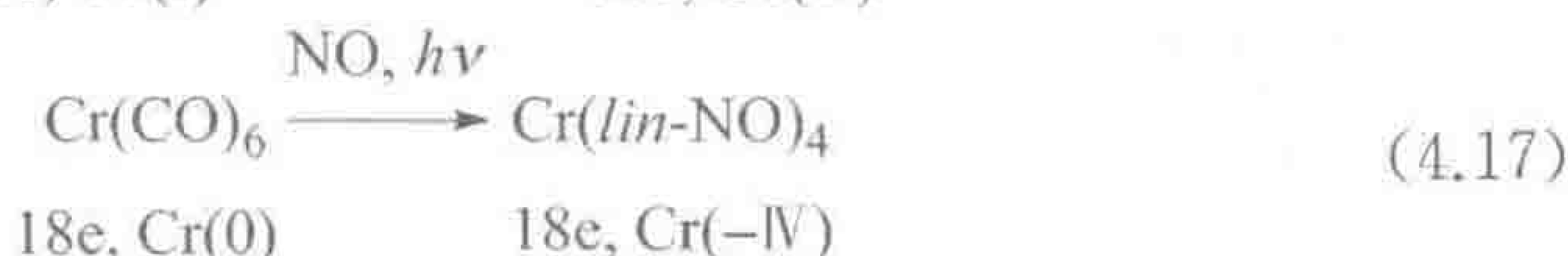
对于式4.16，线型配合物的$\nu(NO)$为1 750 cm^{-1}，弯曲型配合物的$\nu(NO)$为1 650 cm^{-1}；遗憾的是，两种类型NO的典型$\nu(NO)$范围出现了重叠。式4.16也说明了仅凭发现哪个结构能使金属获得18e构型并不总是能确定NO是线型还是弯曲型。仅仅当将NO作为*lin*-NO考虑时会使配合物达到20e构型，这时我们才能有把握地确认其具有弯曲型结构，如18e的Co(Ⅲ)[CoCl(*bent*-NO)(diars)$_2$]$^+$(diars=$Me_2AsCH_2CH_2AsMe_2$)。式4.17显示了从NO出发的合成路线；与大多数配体不同，NO可以取代金属羰基配合物中的所有羰基得到均配的亚硝酰基配合物。

108

有这样一个例子，[Fe(*lin*-NO)$_2$(*bent*-NO)$_2$]$^-$，一个均配的亚硝酰基配合物，同时含有线型和弯曲型的NO配体[5]。NS和NSe最近也被确认为新配体[6]。



(4.16)



(4.17)

NO和CO都具有极大的生物学重要性，特别是NO，有助于维持血管紧张性、发挥神经传递素功能以及调节细胞衰变[7]。NO与铁结合也发生在吸血昆虫产生的载氮蛋白、亚铁血红素蛋白中，传输和释放NO以促进血液从受害者流向昆虫。

4.1.7　氰基

CO的类似物CN^-，作为许多氢化酶中铁活性位点的配体最近引起了关注(16.4节)，但其相应金属配合物的合成可以追溯到很久以前[8]。1706年，柏林布商Diesbach将牛血在碱性介质中煮沸得到一种染料，即普鲁士蓝K[$Fe_2(CN)_6$]，这种染料目前仍在使用。后来才发现是一种含有Fe^{II}—C≡N—Fe^{III}单元结构的配位聚合物，其结构中较软的Fe^{II}与CN中较软的C端相连。普鲁士蓝可以被认为是历史上第一个金属有机化合物和第一个配位化合物。最近在[{$(C_6H_{11})_3P$}$_2$Pt(BO)Br]中发现的B≡O^-配体是最新确认的氰基类似物[9]。

在金银采矿业中，这些金属是用KCN水溶液从矿石中提取出来的，在溶液中金属单质被空气氧化后与CN反应形成可溶性的$[M(CN)_2]^-$(式4.18，M=Ag或Au)。软CO和CN^-的毒性在于它们与金属蛋白酶如血红蛋白和细胞色素C氧化酶中关键的软Fe(Ⅱ)活性位点的结合是不可逆的[10]。



(4.18)

4.1.8 其他CO类似物

109

分子氮(N_2)是生物固氮——把N_2转化为NH_3——的关键配体，将在16.3节中详细讨论[11]。由于N_2既是一个弱的σ-电子给体也是一个弱的π-电子受体，N_2与金属的配位能力比CO弱得多。BF基团，也与CO等电子，可以替代$Fe_3(CO)_{12}$中的三个CO得到$Fe_3(BF)_3(CO)_8$①，在该结构中BF强烈倾向于处于μ^2和μ^3桥联位置[12]。

4.2 膦配体

有机膦化合物PR_3是为数不多的可以通过系统的、可预见的方式在很大范围内调节配体电子和空间性质的一类配体，这里通过调节R基团就可以实现。作为观众配体，通过形成膦配合物$(R_3P)_nM—L$，PR_3可以稳定多种多样的M—L单元。对空气敏感的有机膦化合物[13]，典型的如三烷基膦，需要在N_2或Ar保护下进行处理。

作为中等硬度和π-电子接受能力的配体(图1.12)，有机膦能够稳定很大范围的金属氧化态，促进在反应中发生金属氧化还原循环的重要催化反应。在促进金属有机催化反应方面，只有环戊二烯基及氮杂环卡宾能与膦配体匹敌。

4.2.1 结构与成键

有机膦化合物能向金属提供P原子上的孤对电子，得到单齿、端基形式的M—PR_3基团。它们也是温和的π-酸，一定程度上其酸性强度取决于配体PR_3中R基团的性质。对于烷基膦，π-酸性较弱，芳基、二烷基氨基、烷氧基依次更为有效地使π-酸性增强。PF_3是一个极端的例子，它的π-酸性超过CO。

我们知道对于M—CO，CO的π^*-轨道接受来自金属的反馈。在M—PR_3中，P—R键的σ^*-轨道也起着相同的作用[14]。当R基团电负性变得更大时，其用于形成P—R键的原子轨道(a.o.)也变得更稳定，因此能量也越低(图4.2)，并依次稳定了P—R键的σ^*-轨道。这两个原子轨道的能级相差越大，更稳定的原子轨道对σ-轨道的贡献越多，而不稳定的原子轨道对σ^*-轨道的贡献越多。当P对P—R σ^*-轨道的贡献增大时，σ^*-轨道叶片指向金属的部分也增大。能量和轨道重叠这两个因素均使空的σ^*-轨道更易接受金属M的反馈。有机膦配体π-酸性增强的最终顺序如下：



$$PMe_3 \sim P(NR_2)_3 < PAr_3 < P(OR)_3 < PCl_3 < CO \sim PF_3$$

$P(NR_2)_3$实际上是比基于图4.2推测的更好的给电子体，这可能是因为碱

① 译者注：原著可能错误。根据上下文以及相应的参考文献，应为$Fe_3(BF)_3(CO)_9$。

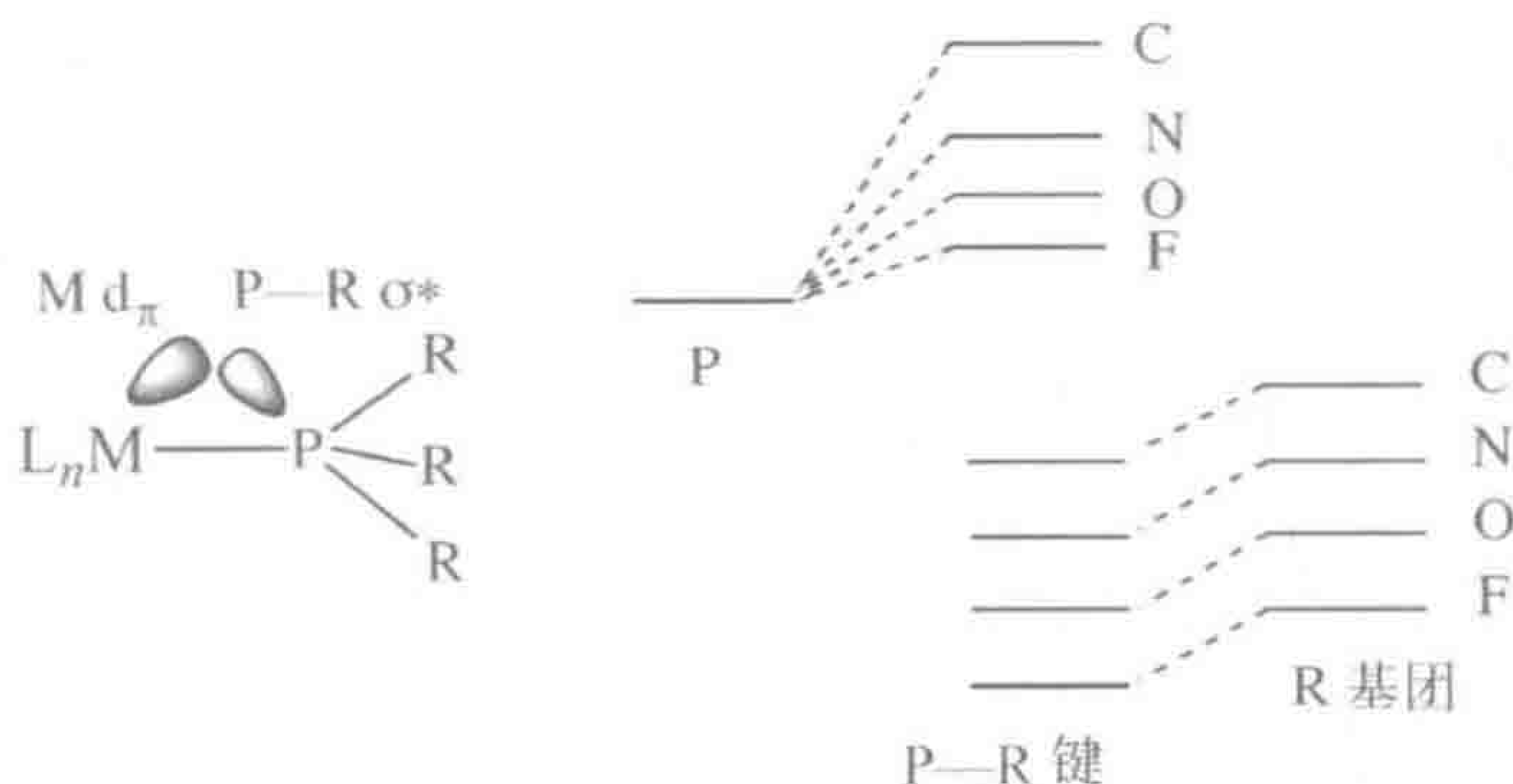


图 4.2 在 PR_3 的金属配合物中空 P—R σ*-轨道起到受体作用。与 P 相连的原子电负性更大时，空的 P—X σ*-轨道变得更加稳定，向更低能级移动，成为接受金属满填 d_π 电子的更好的受体

性的 N 原子上的孤对电子和 M(d_π)轨道竞争向 P—R σ*-轨道给予电子。

来自金属的反馈占据 P—R σ*-轨道应使 P—R 键稍微变长。然而实际上，由反馈引起的 P—R 键变长被 P 向金属提供孤对电子导致的 P—R 键变短所掩盖，P 向金属提供孤对电子使 P 上孤对电子与 R 上成键电子间的排斥力减弱。为了避免这些复杂因素，Orpen 比较了几对配合物的晶体结构，如 $[(\eta^3-C_8H_{13})Fe\{P(OMe)_3\}_3]^{n+}$，其中 $n=0$ 或 1。两种情况下 M—P σ-键相似，但氧化态较高的配合物中阳离子铁的 π-碱性较弱，因此金属对膦的反馈作用较弱，导致较长的 Fe—P 键 [$\Delta r=(+0.001\,51\pm0.000\,3)$nm] 以及较短的 P—O 键 [$\Delta r=(-0.002\,1\pm0.000\,3)$nm]。与 CO 类似，M—L π-键的形成是以该配体上的一个键为代价的，只不过这次是 P—R σ-键，不是 C═O π-键。

110

4.2.2 Tolman 电子参数和圆锥角

通过调节 PR_3 的给电子能力和立体因素，相应配合物的反应性也发生变化[15]。Tolman 在他的配体图中(图 4.3)，将这两种因素都加以量化。通过比较一系列含有不同 PR_3 的配合物 $LNi(CO)_3$ ($L=PR_3$) 的 ν(CO)，得到 L 的电子效应。给电子能力强的 PR_3 增加了 Ni 上的电子密度，从而增强了金属对 CO 的反馈，导致 ν(CO)降低。计算模拟不同 $LNi(CO)_4$ ①的 ν(CO)，避免了使用有毒的 $Ni(CO)_4$[16]。对于螯合型配体，(L-L)$Mo(CO)_4$ 的 ν(CO)数据十分有用。基于电化学数据的 Lever 参数[17]对于研究配位化合物是首选的，但所有这些标准能彼此很好地关联[16]。

PR_3 的立体位阻也可以通过改变 R 进行调节。体积大的膦配体倾向于形成低配位数的配合物，为体积小且配合能力弱的配体的进入留下空间，而这些配体可能在与如 PMe_3 这样的小配体竞争时被排除在外。对于 X-Phos

① 译者注：原文有误，应为 $LNi(CO)_3$。

111

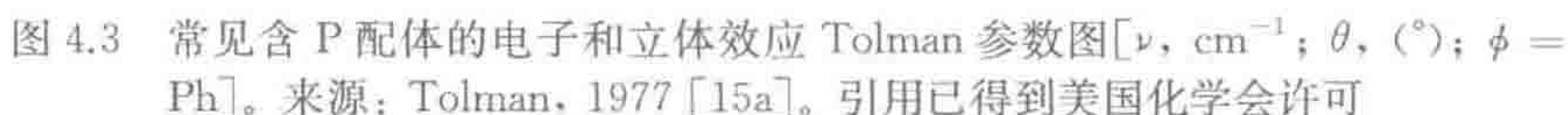


图 4.3 常见含 P 配体的电子和立体效应 Tolman 参数图[ν, cm^{-1}; θ, (°); ϕ = Ph]。来源：Tolman, 1977 [15a]。引用已得到美国化学会许可

(**4.11**)，同一金属上通常最多可以键合一个该配体；对于 PCy_3 或 $P(^iPr)_3$，最多可以键合两个；对于 PPh_3，最多三个或四个；对于 PMe_2Ph，最多四个；对于 PMe_3，最多五个或六个。例如由大位阻膦配体稳定的配位不饱和物种：$Pt(PCy_3)_2$、$[Rh(PPh_3)_3]^+$；高配位数的物种仅能由小位阻配体得到：$[Ir(PMe_3)_5]^+$ 和 $W(PMe_3)_6$[18]。

4.11 **4.12**

112

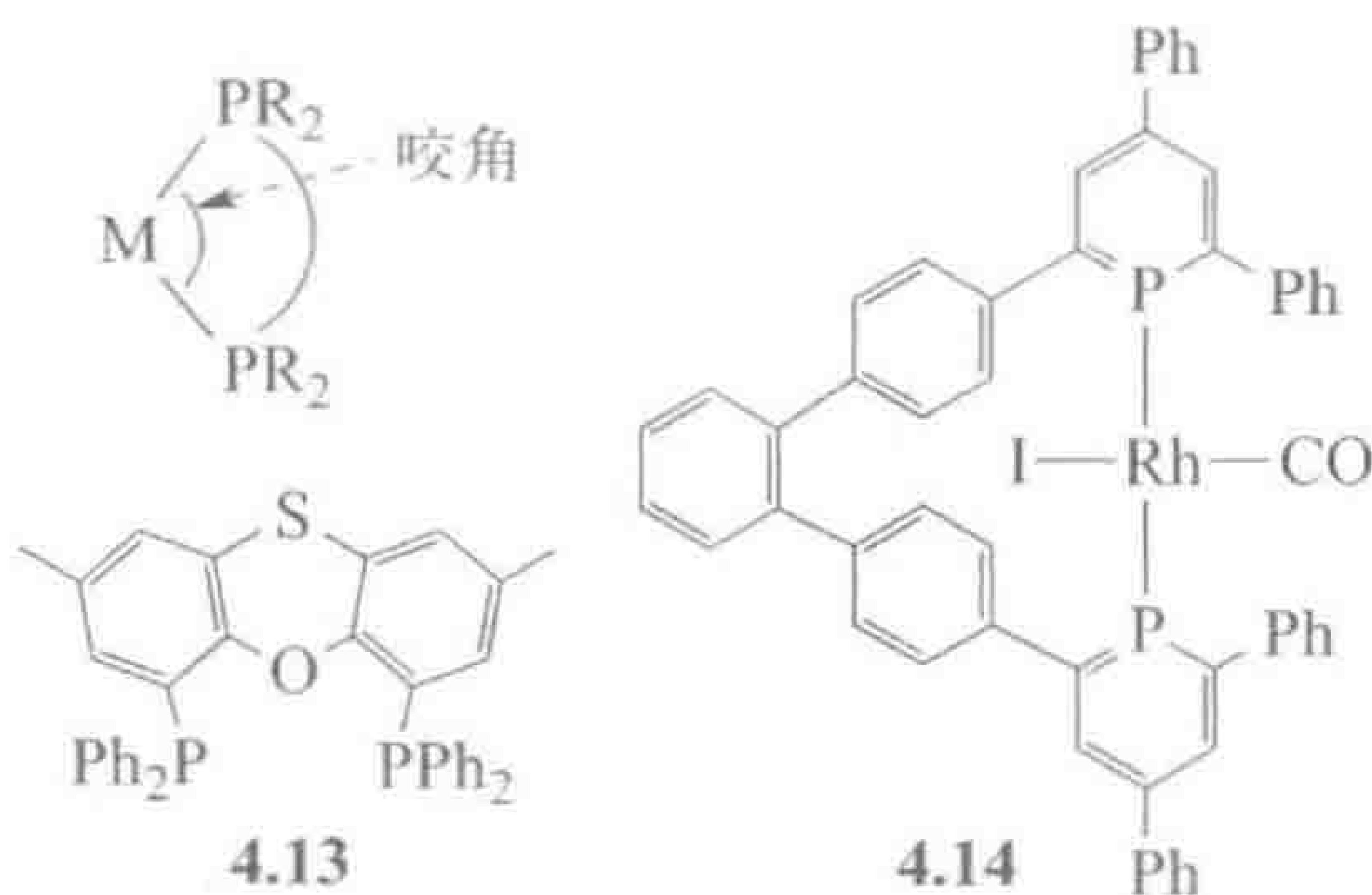
Tolman 也用圆锥角将膦配体的空间位阻效应定量化。首先获取 $M(PR_3)$ 基团的填充模型，将膦配体上的 R 基团折叠在一起，以金属为顶点测量包含所有 R 基团的圆锥的锥角(**4.12**)。通过计算模拟也能得到圆锥角[19]。目前圆锥

角已成功用于解释不同配合物的特性[20]。

配体空间位阻和电子性质的变化是优化配合物反应性的核心。我们可以相对比较容易地改变电子效应，同时不改变空间位阻效应——如将 PBu_3 换成 $P(O^iPr)_3$；或者改变其空间位阻效应而不改变电子效应——如将 PMe_3 换成 $P(o-tolyl)_3$。例如，增加配体的给电子能力，将有利于稳定较高的氧化态，从而可扰乱氧化加成/还原消除的平衡，使反应倾向于得到氧化加成产物。因此，我们可以预期一个含膦配合物的化学性质将随着相应膦配体在 Tolman 图中位置的改变而变化。然而，杂原子取代的 P 配体很少被采用，可能是因为它们容易水解，比如磷酸盐 $P(OR_3)_3$ 发生水解伴随着失去 ROH。

4.2.3　咬角

螯合配体的咬角优势(如 P—M—P 角)能强烈影响反应性[20]。咬角数据是采用没有角度倾向的虚设金属原子通过分子力学计算得到。例如，对于 $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$，当 $n=1$、2、3、4 时，其自然咬角是 73°、86°、91°和 94°，但至少对于较高 n 值时仍然存在一定的流变性。与之相反，非常刚性的双膦配体，例如吩噁噻取代双膦配体(**4.13**)形成了一个特定的咬角，大约是 107°。在 Rh 配合物 **4.14** 中的膦配体是一个反式跨度的配体，咬角大约为 180°，且具有一个较罕见的磷杂苯给体结构[21]。



4.3　氮杂环卡宾(NHC)

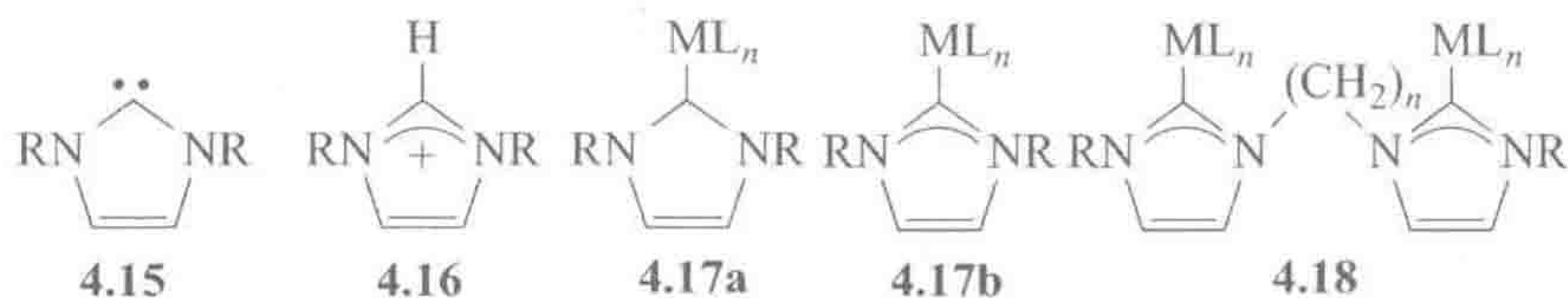
113

普通卡宾将在第 11 章中讨论，但由于氮杂环卡宾 NHC(**4.15**)是与膦配体一样重要的观众配体，特别是在催化领域，因此本章也对其进行介绍[22]。与膦配体相比，氮杂环卡宾可以取得的空间位阻参数范围同样广泛，但大多数氮杂环卡宾是强得多的给电子配体，这一点已通过 DFT 计算进行了非常好的量化[23]。氮杂环卡宾似乎也是最温和的 π-电子受体[24]。

早在 1968 年，Öfele 和 Wanzlick 就发现了第一个氮杂环卡宾配合物

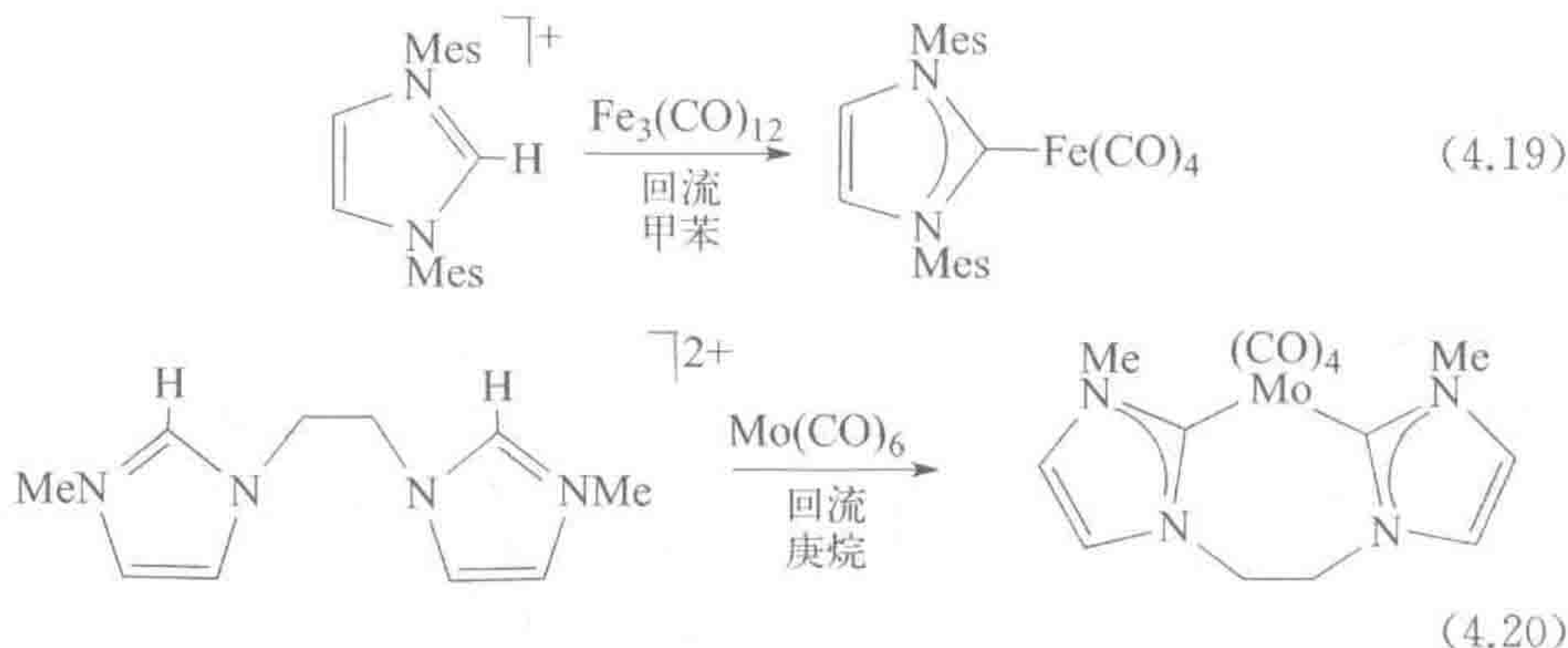
(**4.17**),但在经历了一段很长时间之后这一领域才活跃起来。契机是Arduengo合成出了一个可以分离的**4.15**类型的氮杂环卡宾,通过大位阻R基团1-金刚烷基的立体保护得以稳定。Herrman观察到一些有用的催化性质,但真正引发研究NHC热潮的发现是,当用NHC替换Grubbs烯烃复分解催化剂中的膦配体时,催化剂的催化性能得到大幅提高(见第11章)。现在NHC已经被纳入包括钳型螯合配体和三脚架配体等一系列数目可观的配体结构中[25]。

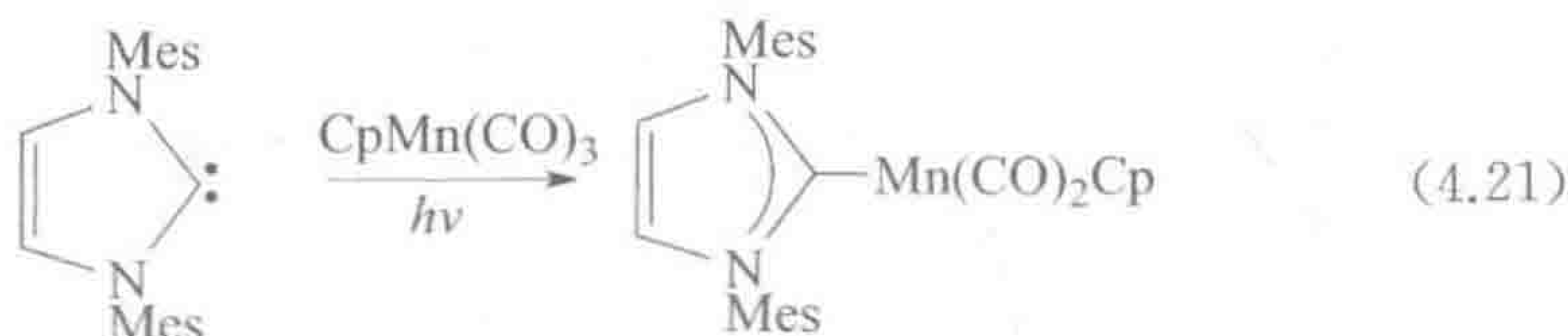
通常由*N*,*N'*-二取代咪唑盐(**4.16**)在C2处去质子化可得到自由的NHC(**4.15**)。NHC是非常强的2e给电子体,可以与许多不同的ML_n片段结合生成NHC配合物(**4.17**)。经常可以看到以两种不同的方式来表达氮杂环卡宾结构,这取决于我们是希望强调产物的卡宾性质(**4.17a**),还是金属取代的芳环正离子结构(**4.17b**)。

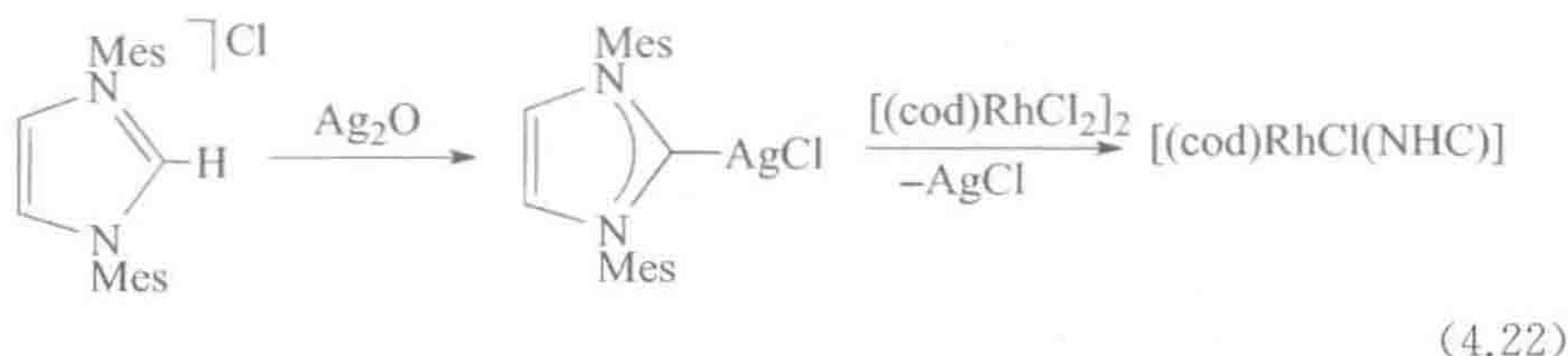


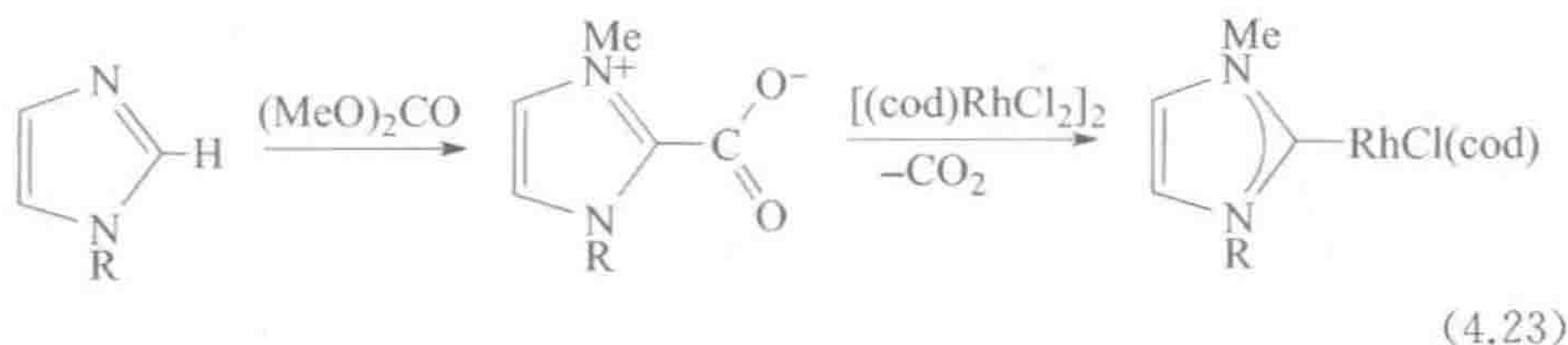
由于M—NHC成键非常牢固,NHC配体通常很难从配合物上解离下来。这对潜在的螯合型NHC配体会存在一定问题,尝试合成螯合结构时,很容易形成如**4.18**所示的2∶1动力学产物。采用类似的双膦配体时,可逆的配位与解离能很快使这种2∶1型配合物转化为热力学稳定的螯合产物;但如果NHC配体一开始就形成了"错误"的配合物结构,它们并不能再发生重排[26]。

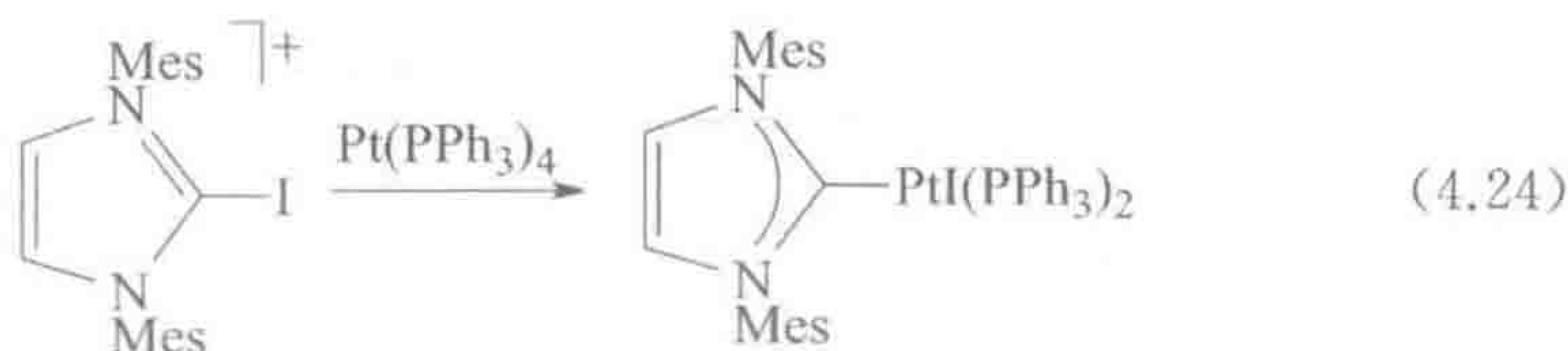
NHC配合物可以采用多种方式合成[27]:由金属前体与咪唑盐(式4.19和式4.20)或自由NHC(式4.21)合成;或者通过转金属化反应从NHC银配合物合成,而NHC银配合物可以很方便地在温和条件下由咪唑盐和Ag_2O反应得到(式4.22)[28]。此外,还有其他一些不同的合成方法(式4.23~式4.26)。

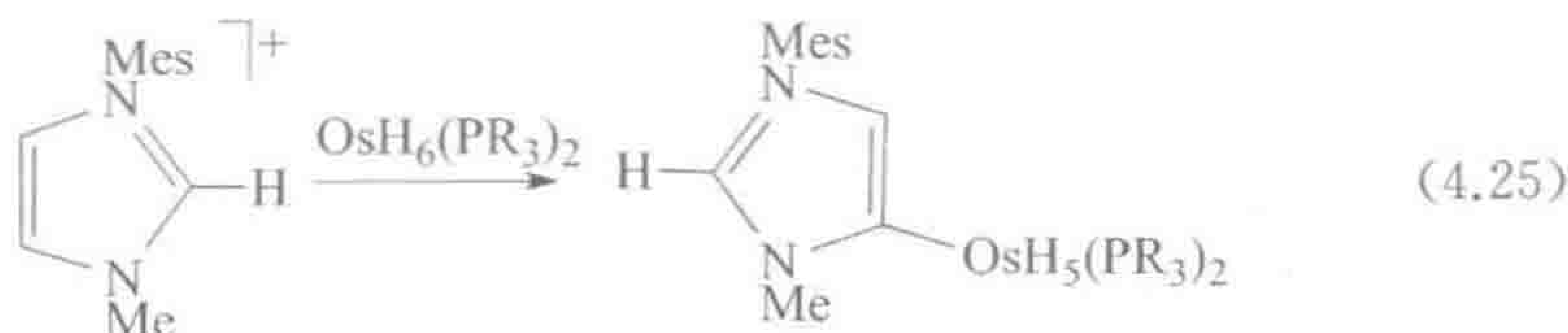


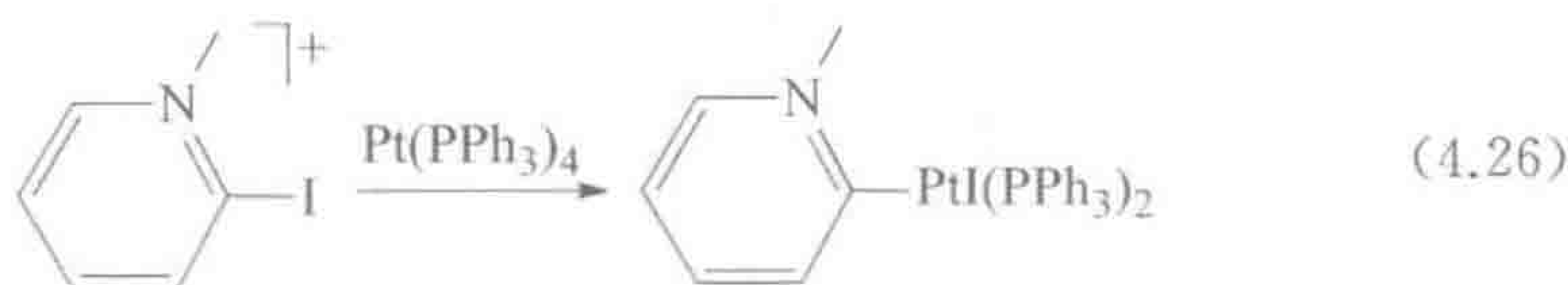








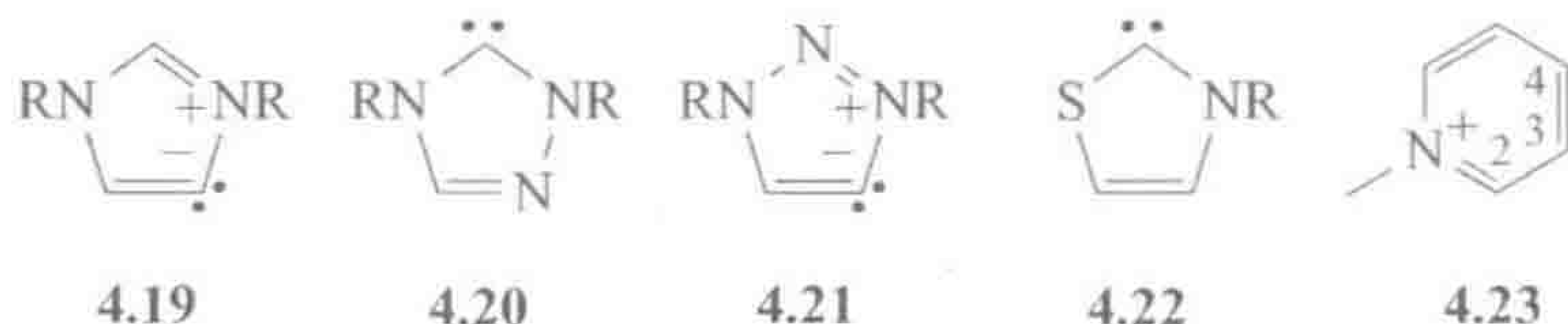




115

NHC 一个很有吸引力的特点是结构变化范围很广[29]。其中一类是特别强的给电子体，称为非正常或介离子 NHC（式 4.25）[30]，从自由状态是介离子的卡宾衍生得到，这里介离子意味着不具有全部是中性形式电荷的结构。例如，**4.15** 可写成全部是中性形式电荷的形式，但 **4.19** 不能。1,2,4-三唑环中额外的 N 原子降低了 NHC(**4.20**)的给电子能力，但 1,2,3-三唑环形成了比 **4.20** 给电子能力更强的非正常 NHC(**4.21**)。**4.19** 的配合物其热力学稳定性比 **4.15** 的要差，但强的 M—aNHC 键阻止了这种类型的重排。基于噻唑的 NHC **4.22**，在卡宾中心邻位缺少一个 R 取代基，**4.19** 和 **4.21** 中也是如此。**4.23** 可以在 2,4-(正常)和 3-位(非正常)形成卡宾(式 4.26)。此外，许多其他相关的结构也有报道[31]。

利用 NHC 很容易获得空间位阻，因为其 R 取代基指向金属，而不是如 $M—PR_3$ 中的远离金属。例如，在 IMes 中，均三甲苯基团的位阻使其可以容易地获得低配位数的配合物，比如$[PtMe(IMes)_2]^+$[32]。这一命名法中的 I 表示涉及了咪唑环，Mes 指的是 N 上的均三甲苯取代基。



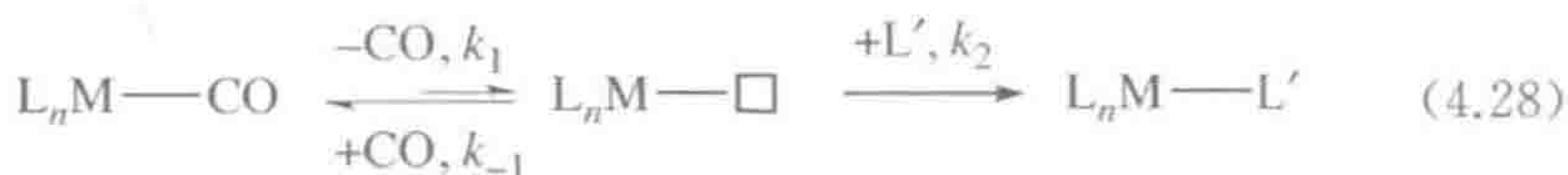
4.4　解离型取代反应

金属羰基化合物中 CO 被 PR_3 取代的机理是我们了解金属有机取代反应的基础。取代反应有两种极端机理，一种是解离型的，记作 D，另外一种是缔合型的，记作 A。在 D 机理中，CO 首先发生解离，留下一个空配位随后由 PR_3 键合。这是 18e 配合物的典型取代反应机理，因为随着 CO 的解离中间体成为 16e 构型。在 4.5 节的 A 机理中，PR_3 首先与金属结合，随后才发生 CO 解离。对于 16e 配合物这是典型的反应机理，因为 PR_3 配位后中间体才成为 18e 构型。D 和 A 这两种反应途径类似于有机取代反应中的 S_N1 和 S_N2 途径。

4.4.1　动力学

在 D 机理中，最初失去 CO、在金属 M 上形成一个空配位通常是很慢的，随后该空配位能很快地被新来的配体 L′填充。因此，反应的决速步与配体 L′的浓度和性质无关。由此可得出如式 4.27 所示的一个简单的速率方程。

$$速率=k_1[L_nM(CO)] \tag{4.27}$$



$$L_nM—CO \underset{+CO,\ k_{-1}}{\overset{-CO,\ k_1}{\rightleftharpoons}} L_nM—\square \xrightarrow{+L',\ k_2} L_nM—L' \tag{4.28}$$

$$速率=\frac{k_1k_2[L'][L_nM(CO)]}{k_{-1}[CO]+k_2[L']} \tag{4.29}$$

在一些反应中，式 4.28 中所示的逆反应 k_{-1} 变得很重要，中间体 $L_nM—\square$（□=空配位）参与到向前和向后的反应之间。这样一来增加 L′的浓度会对反应速率产生影响，因为现在 k_2 与 k_{-1} 相互竞争。根据式 4.28 推导出的速率方程，如式 4.29 所示，该方程也适用于除取代反应以外的许多反应。如果 CO 的浓度，即逆反应的速率可以忽略，则由式 4.29 简化为式 4.27。

如果 k_{-1} 小于 k_1，式 4.27 的总反应速率完全由离去配体的解离速率决定。

与金属结合较弱的配体要比 CO 解离得更快。例如，$Cr(CO)_5L$ 中配体 L 的解离速率大小依次是 CO＜Ph_3As＜py。对于同一系列 M—PR_3 配合物，膦配体 PR_3 的锥角越大，则 PR_3 解离越快。在一系列相似的 D 反应中，我们可以预期随着金属与离去配体 L^d 之间的 M—L^d 成键变弱，反应速率会增加。

对于 18e 配合物，另一种 A 过程会产生一个不利的 20e 物种。当然，20e 的过渡态并不是禁止的——毕竟 $NiCp_2$ 是一个稳定的 20e 体系——在大多情况下，式 4.28 中的 16e 中间体提供了一个能量更低的反应途径。反应所需的活化焓与 M—CO 的键能相近，因为在形成过渡态时主要是 M—CO 的断裂。反应的熵变 $\Delta S^{\neq}$ 通常是正的，其值约为 10～15 eu（非国际标准单位，eu＝4.184 J·k^{-1}·mol^{-1}，下同），与预期的过渡态更为混乱的解离过程相符合。

4.4.2　立体化学和反位效应

d^6 ML_6 配合物的解离型取代反应可能伴随着起始物立体化学的保留、翻转或者失去，这取决于配体 L 解离后生成的中间体 d^6 ML_5 的性质。d^8 ML_5 中间体倾向于采取三角双锥构型（TBP），与 d^8 ML_5 不同，d^6 ML_5 中间体采取 TBP 构型时不稳定，倾向于发生畸变。图 4.4 详述了发生畸变的原因。纯粹的 TBP 几何构型要求两个电子分占两个最高的轨道。Hund 规则推测该状态是一个三线态的顺磁性基态。从 TBP 构型发生扭曲畸变可以有两种方式：畸

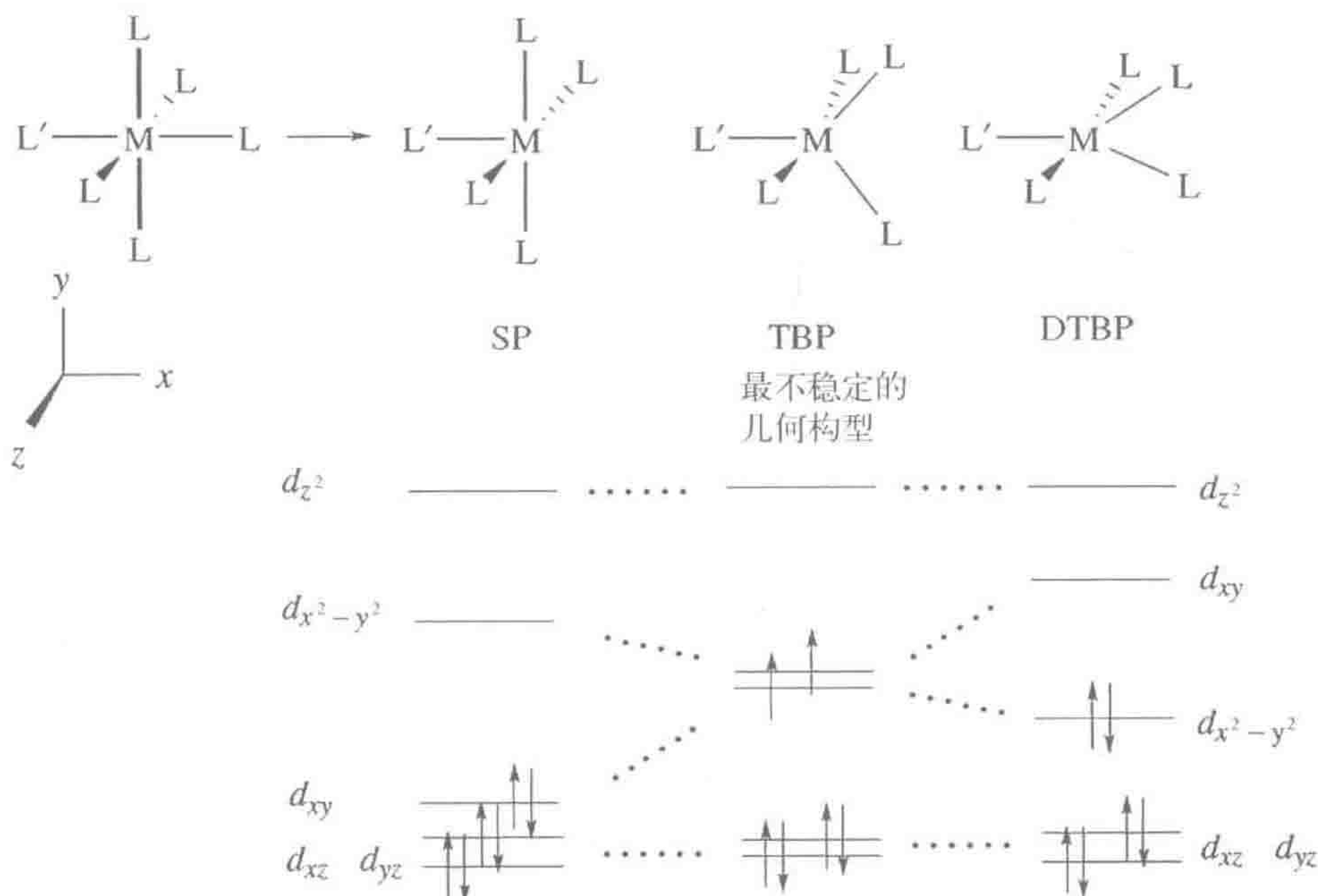


图 4.4　解离型取代反应中从 d^6 ML_6 解离 L 生成畸变中间体 d^6 ML_5 的晶体场基础。纯粹三角双锥构型（TBP）（LML＝120°）是最不稳定的几何构型；当 L′为 π-电子给体时，畸变为 DTBP 型（LML＝75°）；当 L′为高反位效应配体时，畸变为 SP 型（LML＝180°）

变为四方锥构型(SP),或者畸变为扭曲的 TBP 构型(DTBP)。两者中的任何一个体系都是稳定的,因为原来不成对的两个电子可以配成对并占据能量较低的轨道。在 SP 和 DTBP 构型中,处于赤道平面的配体构成了字母 T 和 Y 的形状,因此用 T 和 Y 代表它们的几何构型。

118

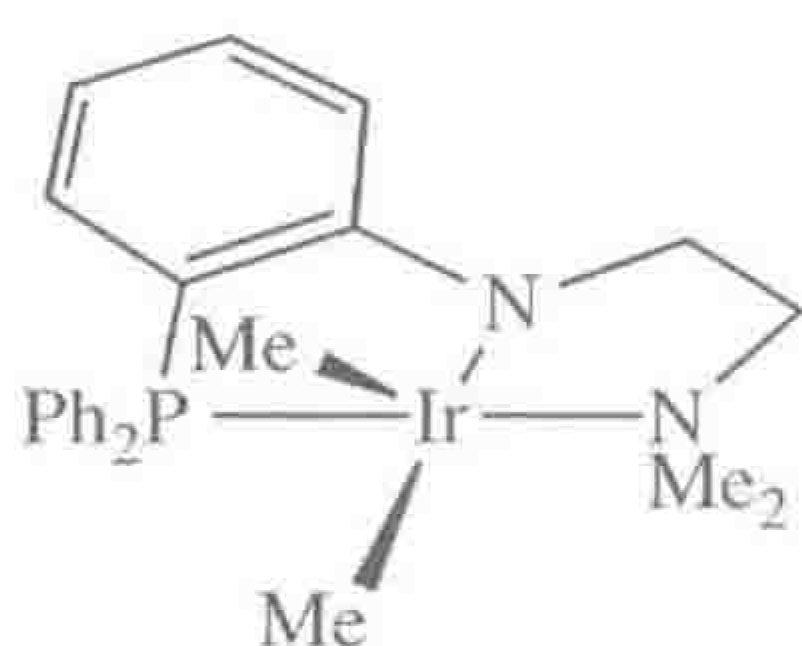
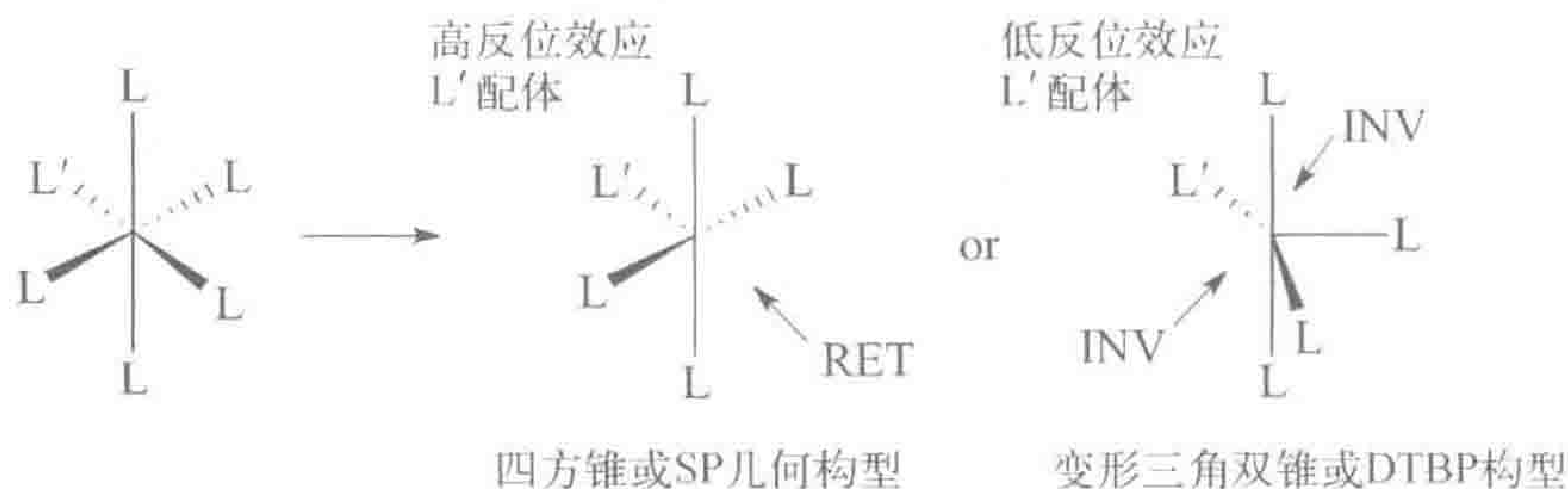


图 4.5 钳型阴离子配体 PNN 的 d^6, Ir(Ⅲ), 16e DTBP (Y)配合物,其两个甲基靠得很近(Me—Ir—Me = 77.6°)[33]

当 L′是高反位效应的配体如 H 时,有利于形成 SP(T 构型),而当 L′是 π-电子给体如 Cl 时,则有利于形成 DTBP(Y 构型)。如果式 4.30 中的中间体倾向于采取图 4.4 所示的 SP 构型,则外来配体能很容易取代离去配体,可以预期立体化学保持。因此,高反位效应的配体有利于形成 SP 构型。另一方面,如果 DTBP 构型是有利的,则可以预期立体化学发生翻转。有时情形会很复杂,因为 SP 和 DTBP 两种构型都具有流变性,从而可能得到不同的产物。极少数稳定的 d^6 ML_5 配合物其晶体结构表明具有 SP、DTBP 甚至中间态几何构型(图 3.2),但没有纯粹 TBP 构型。图 4.5 显示了一个分离得到的 DTBP 型配合物[33]。T 和 Y 几何构型也出现在 14e 的 d^8 配合物中,如[$Rh(PPh_3)_3$]$^+$(T)和[(NHC)Pt($SiMe_2Ph$)$_2$](Y),后者 NHC 位于 Y 的底部,Si—Pt—Si 键角为 80°[34]。



(4.30)

4.4.3 电子和空间位阻因素

倾向于采取解离型取代机理的构型顺序是:d^8 TBP>d^{10} 四面体>d^6 八面体。例如,d^8 $Co_2(CO)_8$ 发生 CO 解离的半衰期在 0℃时为几十分钟;但 d^6 $Mn_2(CO)_{10}$ 在室温下发生 CO 解离的半衰期约 10 年!对于金属而言,取代反应的速率遵循以下顺序:第三过渡系<第二过渡系>第一过渡系。例如,在 50℃时,$M(CO)_5$ 中 CO 解离的速率常数为:Fe,6×10^{-11} s^{-1};Ru,3×10^{-3} s^{-1};Os,5×10^{-8} s^{-1}。Fe 配合物中 CO 的解离速度异常慢,可能是因为 $Fe(CO)_4$ 具有热力学不稳定的高自旋基态,导致 CO 离去需要更高的活化能,而 Ru 或 Os 类似物没有这种情况。

119

18e 的金属配合物通常是反磁性的，而非 18e 中间体可能具有多个可以达到的自旋态[35]。例如，16e 的 $M(CO)_4$（M＝Fe、Ru、Os）具有单线态（↑↓）和三线态（↑↑），每种状态都具有不同的结构和反应性。一般认为在不同自旋态之间的转变是非常快的，但目前数据仍然非常有限。这也是过渡金属化学仍远远未被深入了解的原因之一（15.1 节）。

为了形成三线态，一个电子需要从 HOMO 激发到 LUMO，这对于分裂能 Δ 很大的 18e 金属有机化合物而言，比较难以实现。对于具有 16e 或更少电子的配合物，至少有一个能级较低的 *d* 轨道可用于这种电子激发；对于 $Fe(CO)_4$，三线态比单线态更稳定。

膦配体无法取代配合物中的所有 CO，即使采用小位阻的膦配体也行不通；$Mo(CO)_6$ 发生取代时几乎不能超越 *fac*－$Mo(CO)_3L_3$ 这一阶段。部分是因为膦配体的给电子能力比被它们取代的 CO 强很多。剩余的 CO 得益于增强的反馈作用，与金属之间的键更加牢固。面式立体构型（**1.24**）比经式构型（**1.23**）在电子因素方面更为有利，因为 CO 比 PR_3 具有更高的反位效应，在 CO 反位的取代反应会一直进行下去，直到没有反位的 OC—M—CO 基团存在为止。尽管经式构型位阻更小，但只有 PR_3 位阻很大时才能观察到。

在 18e 的 NiL_4 催化剂系列中，L 的解离释放出催化所需的空配位。由于空间位阻促进了解离的过程，所以并不意外，大体积的 $P(O-o-Toyl)_3$ 配体形成的配合物是目前最好的催化剂之一。基于相同的原因，三苯基膦广泛应用于各种类型的催化剂中。

有多种方法可以促使配体的解离。例如，利用 Ag^+ 通过形成 AgCl 沉淀，可以从 M—Cl 键中移去 Cl^-。质子化作用可以从 M—R 或 M—H 移去 RH 或 H_2。弱配位的溶剂也很容易被取代。作为一个 π－电子给体，THF 对于W(0)是一个很差的配体，通过 $W(CO)_6$ 在 THF 中光解得到的 $W(CO)_5(THF)$，很容易与许多配体 L 反应生成 $W(CO)_5L$。而用烷基或氢取代卤素配体时，通常使用 RMgX 或 $LiAlH_4$。

某些情况下配体解离会难以发生，比如螯合效应阻止多齿配体的轻易解离。L_nX 型碳给电子配体如 η^5－$Cp(L_2X)$ 或 Me(X)，比起类似的 L_n 型配体如 η^6－$C_6H_6(L_3)$ 或 CO(L)，更难解离。L_n 型配体在自由状态下通常是稳定的，而 L_nX 型配体必须以不太稳定的自由基或离子形式离去。M—Hal 仅在能稳定 Hal^- 的极性溶剂中自发解离。金属的电子结构同样很重要：取代惰性的 d^6 八面体配合物比取代不稳定的 d^8 TBP 配合物更难发生配体解离（1.4 节）。如果一个 18e 配合物被氧化或者还原，那么氧化还原催化的取代反应是有可能发生的（4.5 节）。

4.5　缔合型取代反应

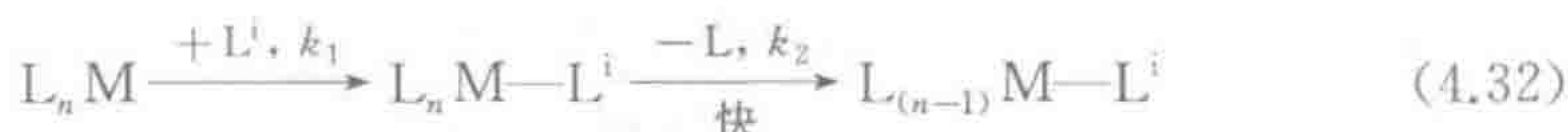
缔合型取代反应区别于解离型取代反应之处在于，外来配体与金属的结

合发生在离去配体解离之前。这对于 16e 配合物是非常典型的，因为中间体因此成为 18e，与有机反应中的 S_N2 过程类似。

4.5.1　动力学

缔合型取代反应中的慢步骤是外来配体 L^i 进攻配合物，形成一个在后续步骤快速脱除原来配体 L 的中间体。整个反应过程的速率是由慢步骤中外来配体进攻金属的速率控制的，所以[L^i]出现在速率方程中(式 4.31)，反应速率也取决于 L^i 的性质：

$$速率 = k_1[L^i][L_nM] \tag{4.31}$$



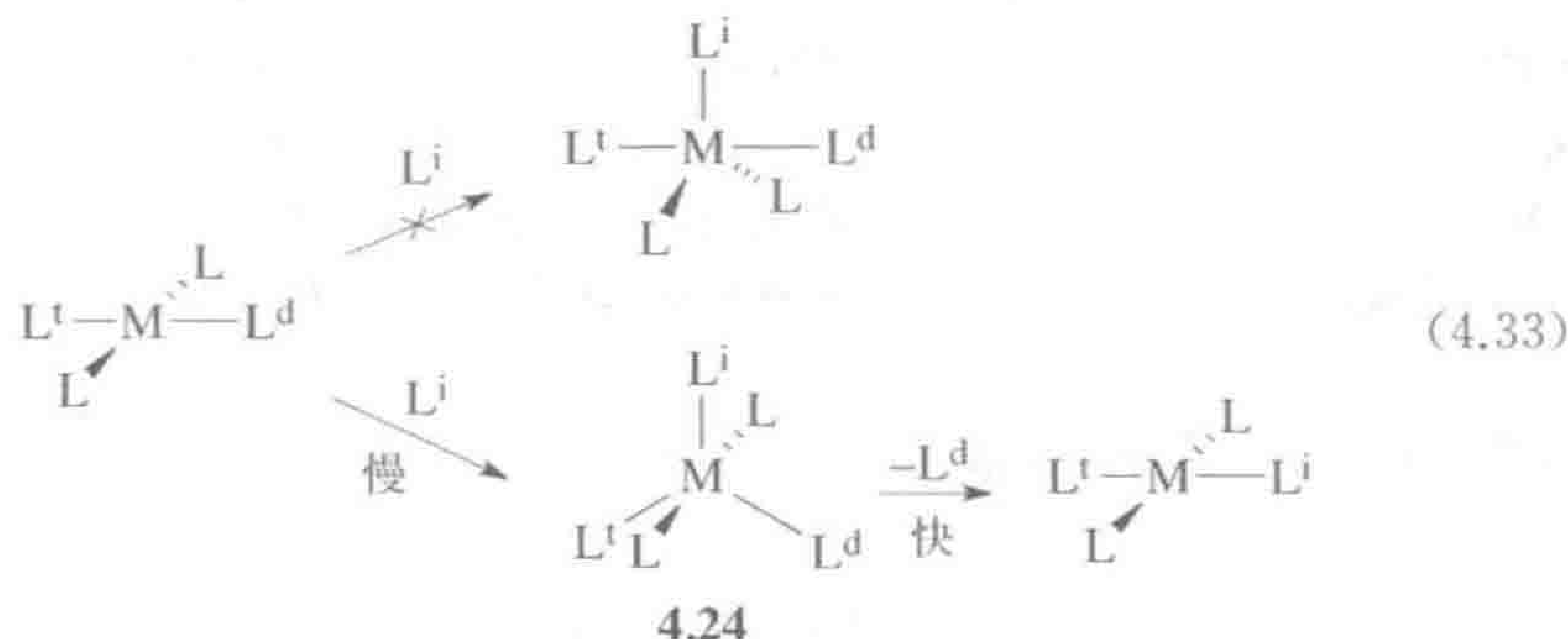
$$L_nM \xrightarrow{+L^i,\ k_1} L_nM—L^i \xrightarrow[快]{-L,\ k_2} L_{(n-1)}M—L^i \tag{4.32}$$

对于 16e 配合物，相比于 D 取代机理的 14e 中间体，A 机理的 18e 中间体通常提供了一条能量更低的反应路径。反应的活化熵是负值($\Delta S^{\neq} = -10 \sim -15$ eu)，与预期的更为有序的过渡态相符合。

4.5.2　反位效应

缔合型机理的经典例子见于 16e、d^8 平面正方形的 Pt(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅰ)配合物。所形成的 18e 中间体具有标准的三角双锥结构，外来配体 L^i 处于赤道平面(**4.24**)。根据微观可逆性原理，如果外来配体 L^i 进入赤道平面位置，那么离去配体 L^d 必须从赤道平面位置离去。只有失去一个赤道平面的配体才能得到稳定的 d^8 平面正方形物种——失去轴向配体将得到一个四面体碎片，而这对于 d^8 电子构型是不利的。这一点影响了产物的立体化学，也解释了反位效应是如何起作用的(1.4 节)。L^t 是最高反位效应的配体，因为它也最有可能占据中间体的赤道平面位置。这些确保了处于 L^t 反位的配体 L^d，也处于赤道平面位置。原则上 L^t 和 L^d 都有可能离去，但由于 L^t 是一个好的 π-成键配体，与金属键合牢固，因此 L^d 作为赤道平面中最不稳定的配体，实际发生解离得到最终产物；也就是说，L^t 的反位效应使得 L^d 不稳定。好的 π-酸配体具有高反位效应，由于在 TBP 构型的中间体中金属对于赤道平面的配体来说是更好的 π-给电子体，因此这些配体倾向于占据 π-碱性更强的赤道位置。

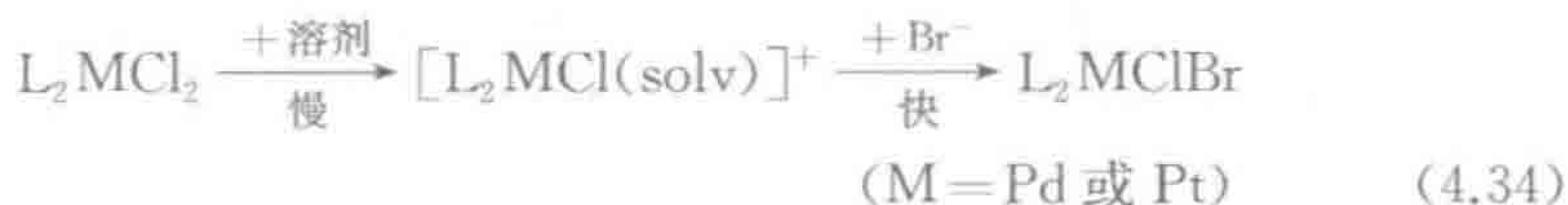
121



(4.33)

4.5.3　溶剂参与

在体系中以高摩尔数存在的溶剂，能作为外来配体排挤掉 L^d 得到溶剂化的四配位中间体，后续与 L^i 进行缔合型取代反应得到最终产物。Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅱ)上进行的卤素之间的取代反应就是按照这一途径进行的(见式 4.34)。



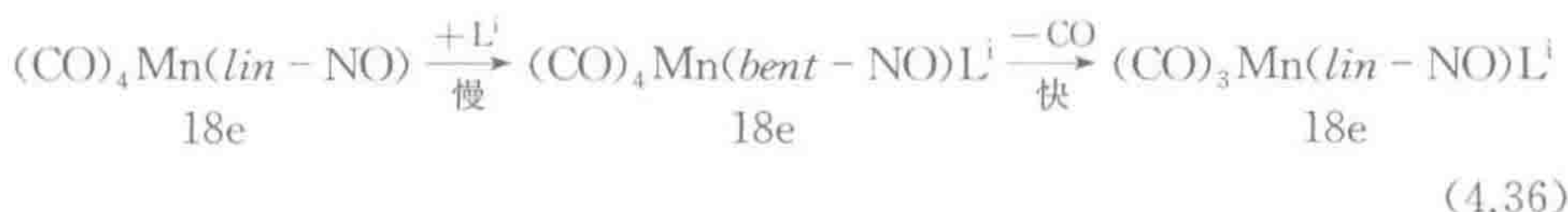
$$L_2MCl_2 \xrightarrow[\text{慢}]{+\text{溶剂}} [L_2MCl(solv)]^+ \xrightarrow[\text{快}]{+Br^-} L_2MClBr \quad (M = Pd \text{ 或 } Pt) \tag{4.34}$$

$$\text{速率} = k_s[L_2MCl_2] + k_a[L_2MCl_2][Br^-] \tag{4.35}$$

由于是阳离子，溶剂化的中间体比起始配合物更容易受到 Br^- 的进攻。由于没有引入溶剂化效应导致的速率变化，溶剂的浓度无法改变，因此溶剂的浓度[solv]在实验速率方程式 4.35 中没有出现。式 4.35 中第一项指溶剂协助的缔合取代途径，第二项是直接的缔合型取代反应速率；溶剂配位能力很弱时，k_s 就变得不那么重要了。当 $k_a[L^i] \ll k_s$ 时，这类反应可能错误地看上去是解离型的，因为此时的速率方程与式 4.27 无法加以区别。种种复杂性导致了这样一个名言，即机理从来不可能得到明确的证明，只能说它们尚且还没有被否定。

4.5.4　配体的重排

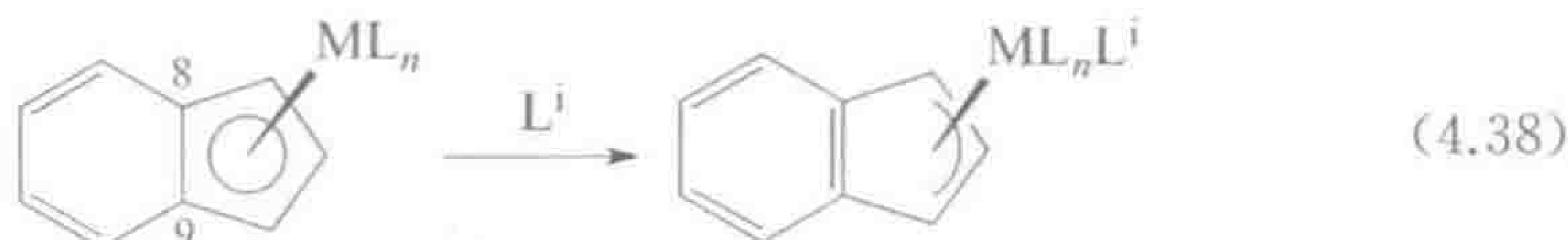
如果配体能发生重排留出 2e 空配位给外来配体 L^i 成键，18e 的配合物可以不用形成不利的 20e 中间体而发生缔合型取代反应。亚硝酰基，通过将其 3e 的线型结构重排成 1e 的弯曲型结构，能进行上述反应。例如，$Mn(CO)_4(\mathit{lin}-NO)$ 按照二级速率方程(式 4.37)进行反应，正如对式 4.36 所预期的，反应的活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 是负值。



$$\underset{18e}{(CO)_4Mn(\mathit{lin}-NO)} \xrightarrow[\text{慢}]{+L^i} \underset{18e}{(CO)_4Mn(\mathit{bent}-NO)L^i} \xrightarrow[\text{快}]{-CO} \underset{18e}{(CO)_3Mn(\mathit{lin}-NO)L^i} \tag{4.36}$$

$$\text{速率} = k_a[\text{配合物}][L^i] \tag{4.37}$$

同样地，η^5-茚基的配合物进行缔合型取代反应的速率要比其 Cp 类似物快得多。这是因为茚基很容易从 η^5-配位滑动成 η^3-配位(式 4.38)，而后者由于其 C_6 环重新得到芳香稳定性而变得有利，滑动中 8-位和 9-位碳从金属上解离下来，完全参与到构建 C_6 环芳香性中。还有其他一些 3e/1e 重排，如 η^3/η^1-烯丙基、M(R)(CO)/M(COR)和 κ^2/κ^1-OAc。



(4.38)

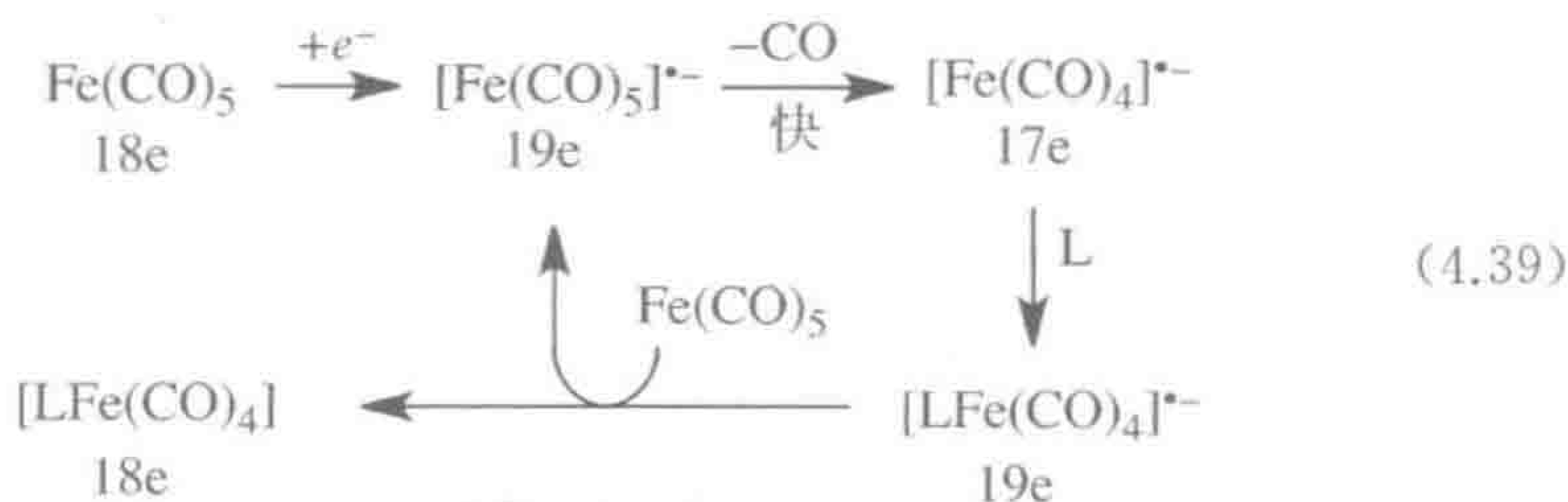
4.6 氧化还原效应和交换取代反应

123

有两种方法使 18e 配位惰性的配合物进行快速取代反应，即氧化或者还原成配位不稳定的 17e[36]或 19e 中间体。这些物种通常都活性太高而无法分离得到，但有些是已知的，如 19e 的 Cp_2Co 和 17e 的[$Re(CO)_3\{P(C_6H_{11})_3\}_2$]，这些物种的解离(19e)和缔合(17e)都受到了抑制。

4.6.1 17e 和 19e 物种

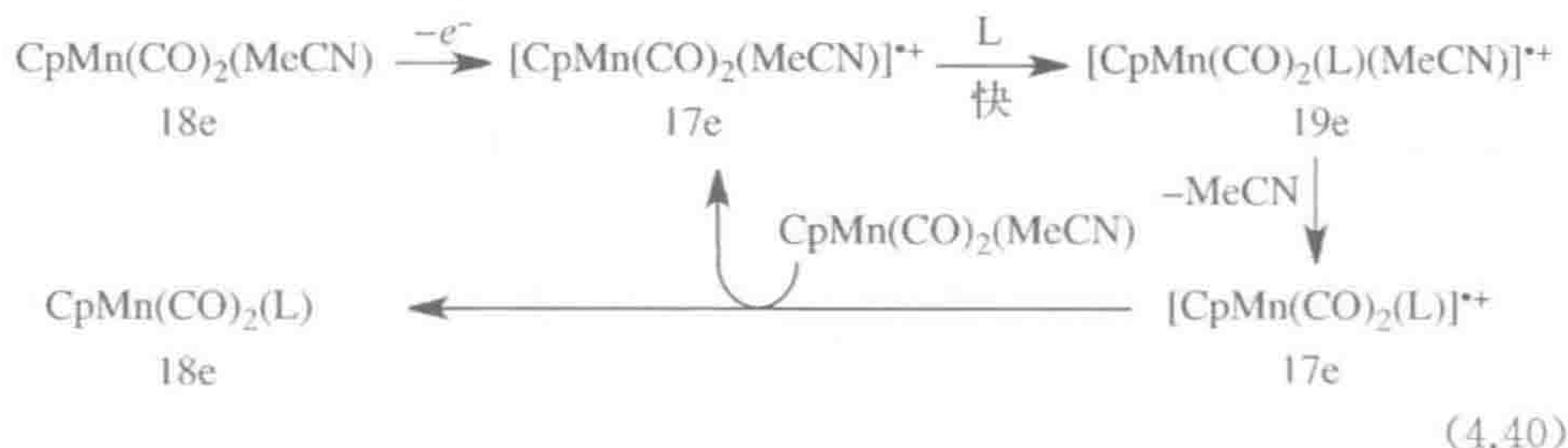
有 1e 在 M—L σ^*-轨道的 19e 物种[37]比 18e 的对应体系要容易发生解离得多。例如，$Fe(CO)_5$ 在电化学催化下可以通过 D 机理发生取代反应，反应中 19e 的[$Fe(CO)_5$]·$^-$是式 4.39 所示催化循环中的链传递者。最初生成的产物自由基将起始反应物 $Fe(CO)_5$ 还原，使循环得以继续。



(4.39)

[$(\eta^6$-ArH$)Mn(CO)_3]^+$ 被 PPh_3 取代得到[$(\eta^6$-ArH$)Mn(CO)_2(PPh_3)]^+$ 的解离型取代反应按照同一路径进行。

类似地，氧化 d^6 18e 配合物则得到配位不稳定的 d^5 17e 配合物，可以进行缔合型取代反应。能观察到反应速率大大增加：例如，17e $V(CO)_6$ 可以在 25℃进行二级、缔合型配体交换反应，而 18e [$V(CO)_6$]$^-$ 即使在熔融 PPh_3 中(m.p. 80℃)也不发生取代反应。18e 物种的取代反应通常能利用氧化来进行催化，有时微量的空气就足以使取代反应发生，导致反应不可重复的问题。电化学氧化 $CpMn(CO)_2(MeCN)$，使乙腈被 PPh_3 取代的反应以缔合型、链式方式发生，反应中每个被攫取的电子最高可以引发 250 个分子的取代反应。在式 4.40 中，最初的产物自由基重新氧化原料从而使循环可以继续。



(4.40)

124

$L_nM—ML_n$ 中 M—M 键的热裂解或者从 $L_nM—X$ 上通过自由基引发剂 Q·攫取 X·，也提供了获得取代不稳定 17e ML_n 中间体的方法。

大部分 19e 物种是活泼的瞬态，然而有些也是可以分离得到的，例如 Tyler 的(η^5-Ph_4C_5H)$Mo(CO)_2L_2$[L_2=2,3-双(二苯膦基)马来酸酐]和 Astruc[37] 的 CpFe(η^6-芳烯)都是稳定的 19e 物种。上述 Fe(Ⅰ)配合物的穆斯堡尔谱和电子顺磁共振(EPR)数据表明，第 19 个电子主要集中在金属上；X-射线晶体结构表明，两个环的 11 个碳都参与了配位，但是 Fe—C(Cp)键长比 18e 的类似物要长 0.01 nm。有时，第 19 个电子也主要是基于配体的，如 $CoCp_2$。同样，一些 17e 的物种也可以分离得到，如 $V(CO)_6$ 和 $[Cp^*Fe(C_6Me_6)]^{2+}$，但是大部分仅是瞬态或只能在很低的温度下观察到，如 $[Mn(CO)_5]$ 和 $[Co(CO)_4]$。

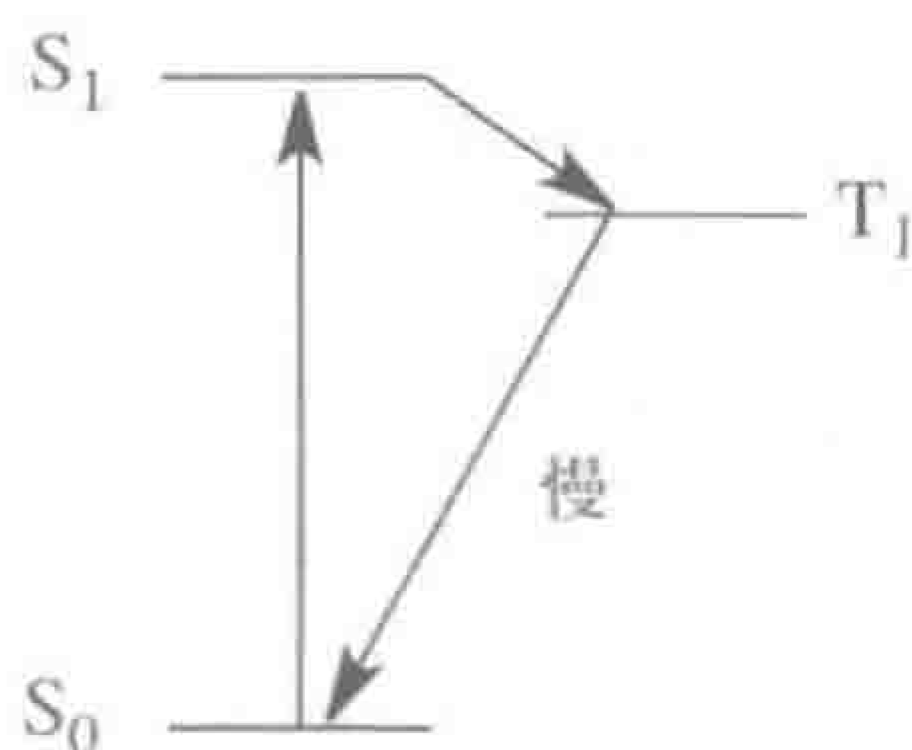
4.6.2　交换机理

在 $Mo(CO)_6$ 的取代反应中，某些软的亲核试剂表现出二级、缔合型取代的成分，而 $Mo(CO)_6$ 在 L^i 结合时是不能通过重排避免 20e 构型的。尽管 20e 的中间体不是很有利，但是 20e 的过渡态似乎是可能的。一个中间体不得不在多次的分子振动下存活，而过渡态仅需要在一次振动下存活($\sim10^{-13}$ s)。尽管在 20e 的过渡态中 L^i 与 L^d 同时键合在金属上，但成键要弱得多。这就是所谓的交换取代机理(interchange mechanisms of substitution)，记为 I；根据过渡态更偏向缔合型极限或解离型极限，将其进一步分类，分别记为 I_a 和 I_d。当真正的 A 或 D 中间体的独立存在受到怀疑时，也可采用 I_a 和 I_d 进行表示，但通常是很难检测一个存在时间非常短的中间体的。

4.7　光化学取代反应

当一种物质吸收光后能发生光化学反应。基态的电子构型由于一个电子被激发而转变成其中一个激发态的电子构型。从单线基态 S_0 激发后，最初会得到激发单线态 S_1。S_1 能经历系间窜越(intersystem crossing)形成三线态 T_1，因为需要自旋翻转，T_1 很慢地回到基态 S_0。由此 T_1 的寿命比 S_1 长，但即便如此也只有 $10^{-6}\sim10^{-9}$ s，因而如果发生任何光化学反应，T_1 必须很快地反应；涉及外部试剂参与的两分子反应通常太慢而对反应贡献很小，因此主要观察到配体的解离反应。如果每吸收一个光子就形成一个产物分子，那么量子产率 Φ 被认为是 1 或者 100%。否则，电子返回基态，化合物或者发射光(荧光)或者产生热；这种情况下，没有化学反应发生，量子产率 Φ 小于 1。

125



4.7.1 羰基

在 $W(CO)_6$ 的光化学取代反应中，在 THF 中用紫外光照射可以得到 $W(CO)_5$(THF)。这是个很有用的合成中间体，可以与许多配体 L 在黑暗中反应完全得到 $W(CO)_5L$，而不是进行加热反应时得到的混合物 $W(CO)_{(6-n)}L_n$。光诱导一个 d_π 电子激发到 d_σ M—L σ^*-轨道，使 M—L 键削弱，从而允许在激发态进行快速的解离型取代反应。在计划实验前，获知起始原料的紫外-可见光谱是很重要的。配合物必须能吸收将要使用的波长的光，但如果产物也能吸收此波长的光，那么会发生后续的光化学反应。高吸光性分解产物的累积会吸收所有的光而使光反应停止。

根据所使用光的波长，$W(CO)_5L$ 可以脱去 L 或者脱去与 L 成顺式的 CO。这一点可以用晶体场模型加以解释（图 4.6）。由于配体 L 的存在，$W(CO)_5L$ 的对称性低于正八面体，故 d_π 和 d_σ 轨道以特有的方式发生裂分。配体 L，按照惯例通常放在 z 轴上，是比 CO 更弱场的配体，所以 d_{z^2} 轨道相对于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道更稳定。正如在 1.7 节中所了解的，这些实际上是 M—L 的 σ^*-

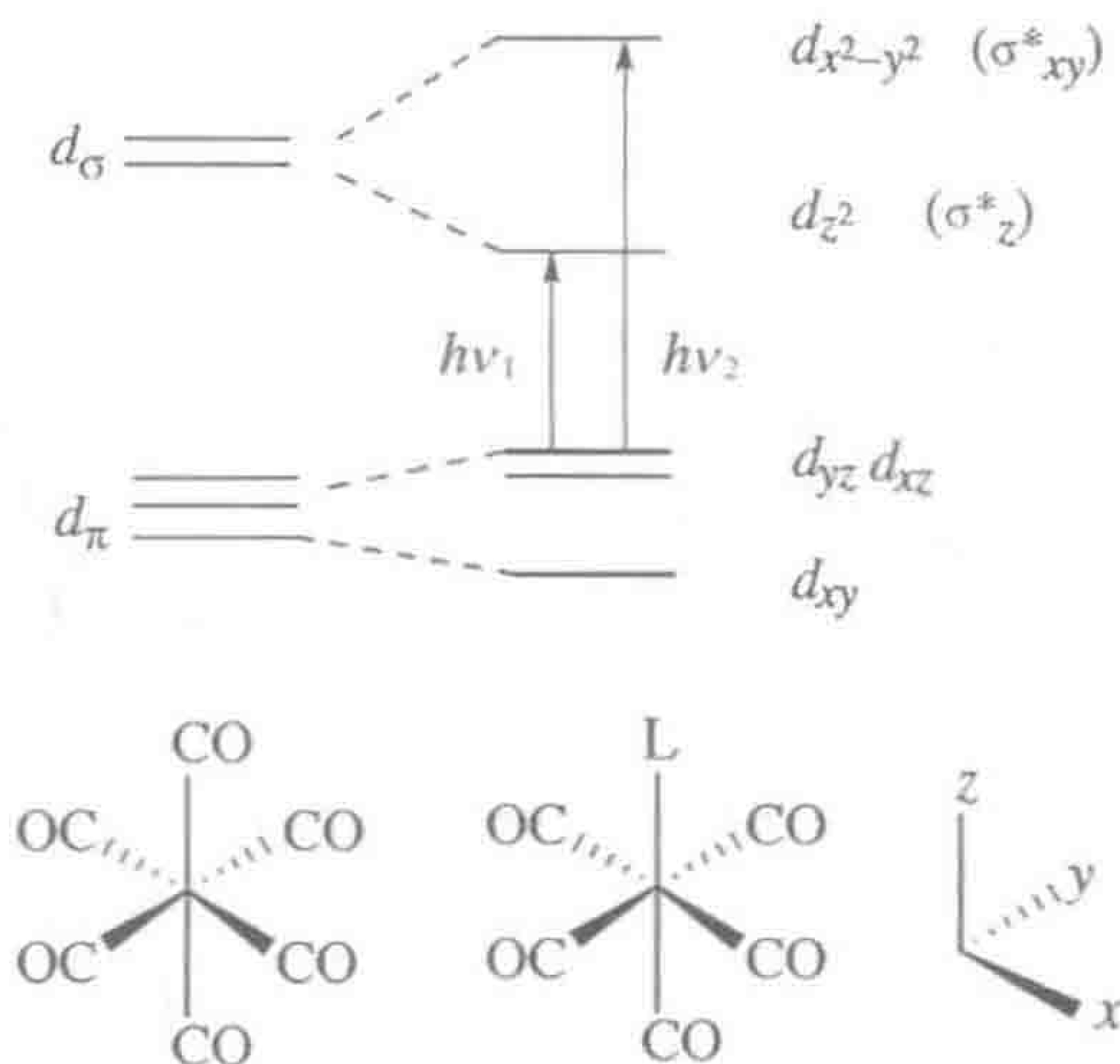


图 4.6 配合物 $M(CO)_5L$ 选择性光分解的晶体场理论基础。照射频率 ν_1 的光使 d_π 轨道上的 1 个电子被激发到 $\sigma^*(z)$ 空轨道上，从而使分子中处于 z 轴方向的配体变得不稳定。照射频率 ν_2 的光使 xy 平面上的配体不稳定

反键轨道，$d_{x^2-y^2}(\sigma^*_{xy})$对处于 xy 平面的配体起到这一作用，$d_{z^2}(\sigma^*_z)$对处于 z 轴的配体起作用。这意味着，以频率 ν_1 的光照射将使得 σ^*_z轨道被占据，因此处于 z 轴的 L 配体不稳定。而以频率 ν_2的光照射使得 σ^*_{xy} 轨道被占据，因此处于 L 顺式的 CO 变得不稳定，这是因为与 L 成顺式的 CO 处于 xy 平面上。若 L 是吡啶，其合适的照射波长分别为～400 nm(ν_1)和<250 nm(ν_2)。这种方法通常被用来合成 *cis* - $Mo(CO)_4L_2$配合物(M=W, Mo)。

126

$W(CO)_4$(phen)在 366 nm 和 546 nm 处有近紫外和可见光吸收。第一个波长对应于将 1 个 d_π电子激发到 d_σ轨道上，我们将其称为配位场(Ligand Field, LF)吸收带。546 nm 处的谱带是金属-配体电荷转移(Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT)吸收带，对应于将金属的 1 个 d_π电子激发到联吡啶配体 π^*-轨道上；因此长寿命的 MLCT 激发态含有 17e 取代不稳定的金属和一个被还原的配体，即 $W\cdot^+(CO)_4(phen^-)$。用上述任一波长的光照射都将导致 PPh_3取代，生成 $W(CO)_3(PPh_3)$(phen)。

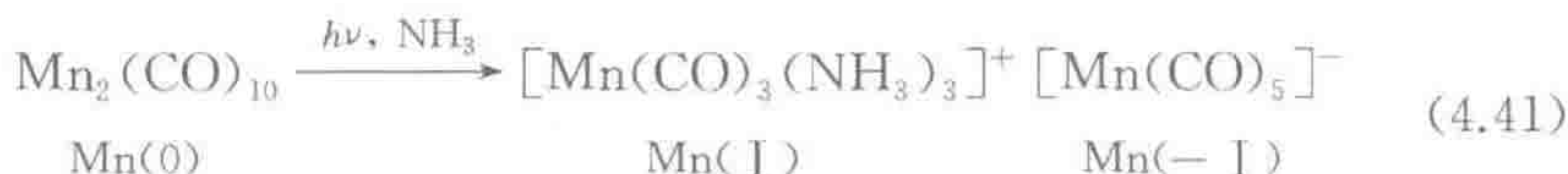
增加压力可以使缔合型取代反应加速，因为过渡态的 $L_nM\cdots L'$的体积要小于独立的 L_nM 和 L′；反过来则对解离型取代反应有效，因为 $L_{n-1}M\cdots L$ 的体积大于 L_nM。需要几百个大气压才能看到可观的效果。Van Eldik 指出加压使 $W(CO)_4$(phen)的 MLCT 光取代反应加速，却使 LF 光取代反应减速。因为 MLCT 激发态是一个有效的 17e 物种，A 机理对这一过程是更合理的；LF 过程明显是 D 机理，可能是激发后电子占据 M—L σ^*-轨道的结果。

$(\eta^6-C_7H_8)Cr(CO)_3$的热取代反应通过失去 C_7H_8发生，因为三烯与金属的键合比 CO 弱得多。与此相反，光化学取代反应(366 nm)可以得到$(\eta^6-C_7H_8)Cr(CO)_2L$，这是因为与同时沿着分子三个坐标方向与金属键合的多齿配体相比，单齿配体更容易受到 σ^*-轨道被占据的影响。因此，螯合型配体比单齿配体更趋于光稳定。然而在$[CpFe(\eta^6-PhCH_3)]PF_6$的光取代反应中失去的是芳烃，因为 Cp 也是多齿配体且与金属的成键更强。

127

4.7.2　其他光化学过程

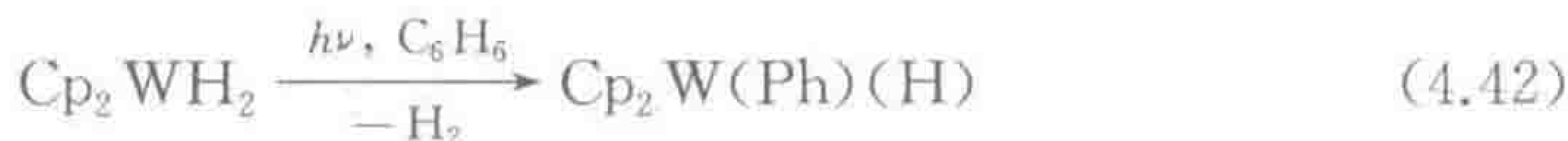
$L_nM—ML_n$中 M—M 键发生光化学均裂，所得 $L_nM\cdot$ 片段通常是 17e、取代不稳定的。例如，Mn_2CO_{10}中 CO 被 PPh_3光取代得到 $Mn_2(PPh_3)(CO)_9$ 的反应就经历了 17e 中间体 $\cdot Mn(CO)_5$。在被 NH_3取代的反应中，三个 CO 被三个非 π-电子受体的 NH_3取代，导致电子云密度在金属上累积。通过 19e $Mn(CO)_3(NH_3)_3$中间体向 17e $\cdot Mn(CO)_5$进行电子转移以链式反应机理得到歧化产物 **4.24**(式 4.41)，金属上的电子密度得以减少。软配体 PPh_3 与 Mn(0)以及 Mn(－I)能完全相容，但硬配体 NH_3促使 Mn(0)转变成 Mn(Ⅰ)。



$$\underset{\text{Mn(0)}}{Mn_2(CO)_{10}} \xrightarrow{h\nu,\ NH_3} \underset{\text{Mn(I)}}{[Mn(CO)_3(NH_3)_3]^+} \underset{\text{Mn(−I)}}{[Mn(CO)_5]^-} \tag{4.41}$$

4.24

发生 H_2 的光解还原消除后，可以紧接着发生溶剂 C—H 键的氧化加成（式 4.42）。



$$Cp_2WH_2 \xrightarrow[-H_2]{h\nu,\ C_6H_6} Cp_2W(Ph)(H) \tag{4.42}$$

4.8 取代反应的抗衡离子和溶剂

溶剂和抗衡离子是可以配位的，必须进行选择以免干扰取代反应。常用的最有可能与金属配位的溶剂包括乙腈、吡啶、二甲基亚砜(DMSO)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。一些配合物只能溶于这些溶剂中，这是溶剂与金属发生配位的结果。DMF 通过 O 上的孤对电子与金属成键，这是因为 N 上的孤对电子由于共振而被完全束缚($MeN^+{=}CH{-}O^-$)。

DMSO 可以通过 S 或 O 与金属成键，这取决于其空间位阻、硬和软效应。在没有空间位阻时，软的 Ru(Ⅱ)可以形成 S-成键的配合物$[Ru(DMSO)_2bipy_2]^{2+}$，其在光解条件下转变为 O-成键配合物，而在黑暗中又转变回 S-成键的结构。CS_2 在金属有机化学中的使用受到限制，因为它能与大部分配合物反应；液体 SO_2 可用作低温 NMR 的溶剂。

四氢呋喃、丙酮、水和乙醇的配位能力较弱，经常用于后过渡金属。前过渡 d^0 金属配合物可以与质子性溶剂反应。丙酮通常通过 O 原子以 η^1 形式键合，但当反馈强、立体位阻小时，C═O 键也能以 η^2 形式键合。例如，$[Os^{III}(NH_3)_5]^{3+}$ 片段倾向于与 η^1-丙酮成键，但还原成强 π-电子给体 $[Os^{II}(NH_3)_5]^{2+}$ 后导致丙酮配体重排成 η^2 形式。

卤代烃溶剂往往是氧化性的，会破坏敏感的化合物。相对于 CH_2Cl_2，$PhCF_3$ 是一个有用的弱氧化性溶剂。卤代烃可以形成稳定的配合物，其中一些配合物已经通过晶体结构加以表征了，如$[IrH_2(IMe)_2(PPh_3)_2]^+$。

芳烃原则上可以与金属成键，但反应通常很慢或者是热力学不利的，从而可以放心地使用芳烃做溶剂而没有明显的干扰。烷烃通常是可靠的非配位性溶剂(参见第 12.4 节)。很多配合物在常规烷烃中没有足够的溶解度，但是如乙基环己烷这样的溶剂要明显好很多，因为其溶剂分子不能很好地堆积，在液体结构中存在孔洞，为溶质分子提供了空间。最好在烷烃中检测 IR 光谱，因为弱的溶剂-溶质作用使溶剂对溶质的干扰最小化，能得到最尖的吸收峰。

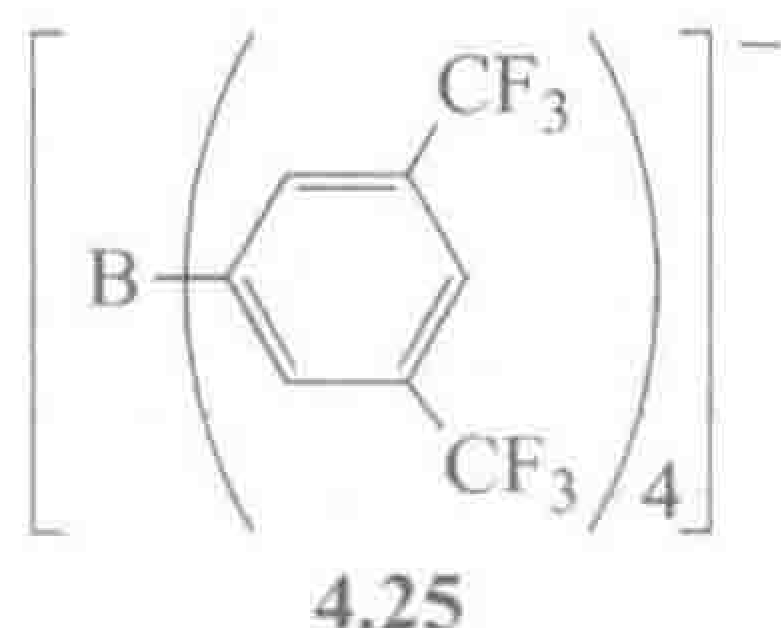
绿色化学的兴起促使根据危害性以及可持续性原则对溶剂进行排序[38]，而主流制药工业现在正依据这些原则进行过程开发工作。这意味着将来的有

机方法研究在设计步骤时也需要考虑这一因素。

“非配位”阴离子

在配合物盐中，抗衡离子的选择对于阻止不希望的反应是很重要的。BF_4^-尽管很有用，但能形成 B—F—M 桥键或发生 F^- 攫取得到 M—F 配合物，特别是对于 d^0 金属。PF_6^- 活性较差，但仍会带来问题[39]。BPh_4^- 可以形成 η^6-$PhBPh_3$ 芳基配合物。“barf”离子 **4.25** 是目前已知的最好的非配位阴离子之一[40]，允许分离得到强亲电性、低配位的阳离子，如 14e$[IrH_2(PR_3)_2]^+$。尽管如此，有些时候仍能观察到不希望的芳基转移到 M 的反应[41]。在非配位阳离子中，$[PPh_4]^+$ 和 $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$ 是很有用的。在所有情况下，都要选择体积大的抗衡离子，如此就能稳定同样是大体积的金属有机离子。在一些如 CH_2Cl_2 之类的低电介质的有机溶剂中，较容易形成离子配对，从而对反应性产生影响[42]。

129



4.25

- 增加对 CO 的反馈可以降低 ν(CO)，削弱 CO 键，使得 C 的亲电性降低（4.1 节）。
- 能以可预测的方式对 PR_3 配体的空间位阻和电子因素进行调节（4.3 节）。
- 一级解离型取代反应（4.4 节）对于 18e 配合物是典型的，除此之外二级缔合型取代反应也是经常见到的（4.5 节）。

参 考 文 献

1. L. Mond, C. Langer, and F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, **57**, 749, 1889.
2. A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, and G. Frenking, *Progr. Inorg. Chem.*, **49**, 1, 2001.
3. J. C. Green, M. L. H. Green, and G. Parkin, *Chem. Commun.*, **48**, 11481, 2012.
4. T. W. Hayton, P. Legzdins, and W. B. Sharp, *Chem. Rev.*, **102**, 935, 2002.
5. Z.-S. Lin, T.-W. Chiou, K.-Y. Liu, C.-C. Hsieh, J. S. K. Yu, and W.-F. Liaw, *Inorg. Chem.*, **51**, 10092, 2012.
6. M. G. Scheibel, I. Klopsch, H. Wolf, P. Stollberg, D. Stalke, and S. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3454.
7. S. Moncada and E. A. Higgs, *Brit. J. Pharmacol.*, **147**, S193, 2006.
8. M. Shatruk, C. Avendano, and K. R. Dunbar, *Progr. Inorg. Chem.*, **56**, 155, 2009.

130

9. H. Braunschweig, K., Radacki, and A. Schneider, *Science*, **328**, 345, 2010; X. Gong, Q. Li, Y. Xie, R. B. King, and H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.*, **49**, 10820, 2010.
10. D. Blum, *The Poisoner's Handbook*, Penguin, New York, 2010; Y. Alarie, *Crit. Rev. Toxicol.*, **32**, 259, 2002.
11. M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, and P.L. Holland, PL, *Science*, **334**, 780, 2011.
12. L. Xu, Q. Li, Y. Xie, R.B. King, and H.B. Schaefer III, *New J. Chem.*, **34**, 2813, 2010.
13. B. Stewart, A. Harriman, and L. J. Higham, *Organometallics*, **30**, 5338, 2011.
14. M. Yamanaka and K. Mikami, *Organometallics*, **24**, 4579, 2005.
15. (a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313, 1977; (b) K. A. Bunten, L. Z. Chen, A. L. Fernandez, and A. J. Poe, *Coord. Chem. Rev.*, **233**, 41, 2002.
16. L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **40**, 5806, 2001.
17. A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **30**, 1991, 1980.
18. J. H. Rivers and R. A. Jones, *Chem. Commun.*, **46**, 4300, 2010.
19. K. D. Cooney, T. R. Cundari, N. W. Hoffman, K. A. Pittard, M. D. Temple, and Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4318, 2003.
20. M. -N. Birkholz, F. Zoraida, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1099, 2009.
21. C. Müller, Z. Freixa, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **27**, 834, 2008.
22. G. C. Fortman and S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5151, 2011; T. Droege, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6940, 2010.
23. D. G. Gusev, *Organometallics*, **28**, 6458, 2009.
24. M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2542, 2010.
25. J. A. Mata, M. Poyatos, and E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 841, 2007.
26. J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **23**, 1253, 2004.
27. E. Peris, *Top. Organomet. Chem.*, **21**, 83, 2007.
28. I. J. B. Lin and C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 642, 2007.
29. Y. Han and H. V. Huynh, *Dalton Trans.*, **40**, 2141, 2011.
30. J. Müller, K. Öfele, G. Krebs, *J. Organometal. Chem.*, **82**, 383, 1974; R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 755, 2013.
31. M. Melaimi, M. Soleilhavoup, and G. Bertrand, *Angew. Chem. -Int. Ed.*, **49**, 8810, 2010; O. Schuster, L. R. Yang, H. G. Raubenheimer, and M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **109**, 3445, 2009.
32. O. Rivada-Wheelaghan, M. A. Ortuno, J. Diez, A. Lledos, and S. Conejero, *Angew. Chem. -Int. Ed.*, **51**, 3936, 2012.

131

33. N. G. Leonard, P. G. Williard, and W. H. Bernskoetter, *Dalton Trans.*, **40**, 4300, 2011.

34. G. Berthon-Gelloz, B. de Bruin, B. Tinant, and I. E. Markó, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 3161, 2009; N. Takagi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11749, 2012.
35. M. Besora, J. -L. Carreón-Macedo, A. J. Cowan, M. W. George, J. N. Harvey, P. Portius, K. L. Ronayne, X. -Z. Sun, and M. Towrie, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3583, 2009; S. Shaik, H. Hirao, and D. Kumar, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 532, 2007.
36. F. Zobi, O. Blacque, R. A. Jacobs, M. C. Schaub, and A. Y. Bogdanova, *Dalton Trans.*, **41**, 370, 2012.
37. D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 287, 2000.
38. R. K. Henderson, C. Jiménez-González, D. J. C. Constable, S. R. Alston, G. G. A. Inglis, G. Fisher, J. Sherwood, S. P. Binksa, and A. D. Curzons, *Green Chem.*, **13**, 854, 2011.
39. P. de Fremont, N. Marion, and S. P. Nolan, *J. Organometal. Chem.*, **694**, 551, 2009.
40. W. E. Geiger, F. Barriere, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1030, 2010.
41. H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, and D. Milstein, *Organometallics*, **27**, 2293, 2008.
42. E. Clot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2319**, 2009.

思 考 题

4.1 (a) 你认为 18e 的金属羰基卤化物 $M(CO)_nX$(X=卤素)解离成 X^- 和金属羰基阳离子,与相应氢化物(X=H)解离成 H^+ 和金属羰基阴离子相比,是一样容易的吗?(b) 假定上述两种情况都能发生,请比较溶剂 THF 在这两种情况下所起的作用。

4.2 $Ni(CO)_4$ 和 $Co(lin-NO)(CO)_3$ 都是四面体构型,为什么 Ni 配合物发生解离型取代反应,而 Co 配合物发生缔合型取代反应?

4.3 用氧化三甲胺进攻下列配合物的羰基,请预测反应活性顺序并从大到小进行排列:$Mo(CO)_6$, $Mn(CO)_6^+$, $Mo(CO)_2(dpe)_2$, $Mo(CO)_5^{2-}$, $Mo(CO)_4(dpe)$, $Mo(CO)_3(NO)_2$。

4.4 你将选择何种物理参数来帮助建立问题 4.3 中羰基配合物的反应活性顺序?

4.5 式 4.39 和式 4.40 中所有金属物种金属的氧化态和 d^n 构型是什么?

132

4.6 有机胺 NR_3 通常仅能与低价态金属很弱地配位,为什么如此?你认为 NF_3 对于以上的金属而言是更好的配体吗?请讨论可能涉及的因素。

4.7 NiL_4 发生配体解离反应,当 L=$P(OMe_3)$ 时仅能很少解离,但 L=PMe_3 时,几乎解离完全。假定这两个配体具有相同的圆锥角,请讨论可能的原因。

4.8 请确定下列物种(并非所有都是稳定的)可能发生缔合型取代反应还是解离型取代反应:$CpFe(CO)_2L^+$, $Mn(CO)_5$, $Pt(PPh_3)_4$, $ReH_7(PPh_3)_2$, $PtCl_2(PPh_3)_2$ 和 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$。

4.9 请画出具有下述经验式的配合物的可能结构:$Rh(cod)(BPh)_4$,(茚基)$_2W(CO)_2$,$PtMe_3I$,$(cot)(PtCl_2)_2$ 和 $(CO)_2RhCl$。

4.10 假定配合物 $Mn(CO)_6$ 与外来配体 L′发生取代反应,当(a) L′是单齿且具有高反位效应的配体,或 b) L′是双齿配体,且反位效应低于 CO 时,在产物中将出现何种异

构体?

4.11 NO^+与 CO 是等电子的，经常在取代反应中替代 CO，因此式 4.43 好像是一个有利的反应，请评价式中所示的过程是否可能发生。



$$Mo(CO)_5 + NOBF_4 \longrightarrow Mo(NO)_6(BF_4)_6 + 6CO \quad (4.43)$$

4.12 $Fe(CO)_5$失去一个羰基的速度很慢，但是在酸存在时，取代反应显著加快。请给出可能的解释。对于解离型 CO 取代反应，随着羰基伸缩频率 ν(CO)的增加，反应速度更高，请解释原因。

4.13 请用表 2.10 的数据预测$[Co(CO)_6]^{3+}$中最高的 ν(CO)出现的位置，评价这一结果并由此试分析这一假设的物种是否值得去尝试合成。

4.14 与 PEt_3相比，叔胺 NEt_3与低价态金属(如 W(0))形成的配合物要少很多，是什么原因导致二者如此不同? 尽管有这一趋势，$(Et_3N)W(CO)_5$却是可分离得到的，是什么因素使该物种可以稳定存在?

133

4.15 假如有一个合适的 L_nM 片段，你认为 X-phos(**4.11**)能与该配合物在芳基 C—H 键处发生环金属化反应吗? 什么因素与此有关?

4.16 画出自由卡宾 **4.19**、**4.20**、**4.21**、**4.22** 和 **4.23** 的所有共振式，并说明它们是正常卡宾还是非正常卡宾。

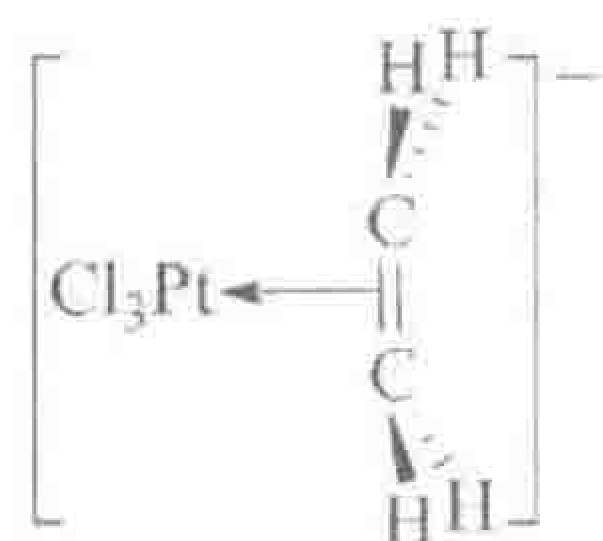
第 5 章 π-配合物

继续我们对不同类型配体的探索，现在我们来了解金属与一系列不饱和有机配体的 π-键电子发生相互作用的 π-配合物。

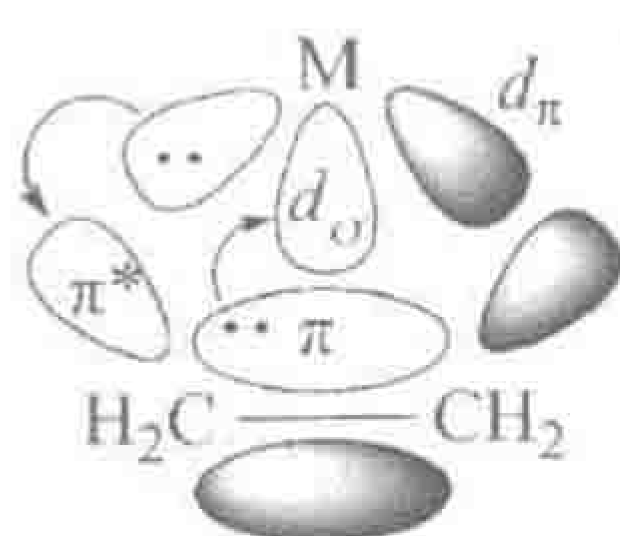
5.1 烯烃和炔烃配合物

1827 年，丹麦化学家 William Zeise（1789—1847）从 K_2PtCl_4 和 EtOH 的反应中得到了一种新化合物，他认为是溶剂化的复盐 KCl · $PtCl_2$ · EtOH。直到 19 世纪 50 年代才确定 Zeise 盐实际上是乙烯的 π-配合物 $K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]\cdot H_2O$，其中乙烯由乙醇脱水得到。在 Zeise 盐的阴离子 **5.1** 中，金属位于乙烯分子平面之外，因此它可以和烯烃的 π-键相互作用。M—(C_2H_4) σ-键涉及 C═C 双键的 π-电子对金属空 d_σ 轨道的给予，故这对电子现在离域到 3 个中心上：M、C 和 C′。M—(C_2H_4) 反馈键则涉及金属 d_π 轨道向 C═C π^*-轨道的反馈（**5.2**）。正如我们从 CO 所了解的，仅 σ-键对形成有效的 M—L 键仍不够充分，因此只有能够形成反馈键的 $d^2 \sim d^{10}$ 金属，才能很好地与烯烃成键。

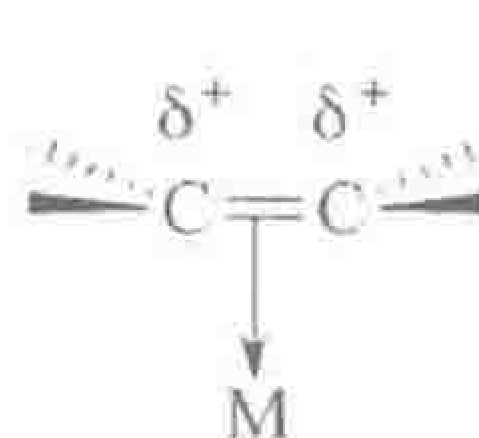
烯烃配合物适用的成键模式取决于反馈作用的强弱。Dewar-Chatt（D-C，**5.3**）模型适用于弱反馈键，而金属杂环丙烷（Metalacyclopropane，MCP，**5.4**）模型适用于强反馈键。实验测得的结构可能落于这两种极限结构之间的任意一处。对于 Zeise 盐以及其他中间氧化态的后过渡金属，D-C 模型最吻合，然而对于 Pt(0)，MCP 模型才适用[1]。两种模型中，烯烃配体都被认为具有 η^2 结构。



5.1

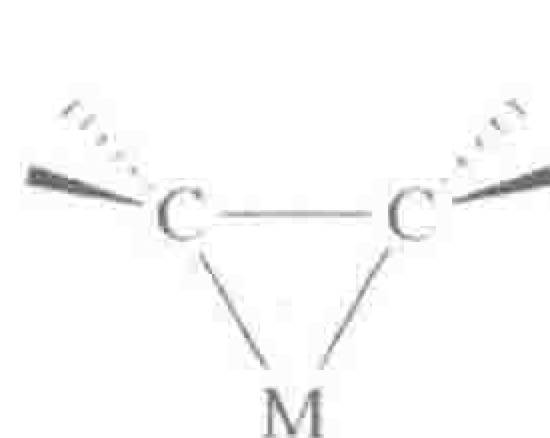


5.2



Dewar-Chatt

5.3



金属杂环丙烷

5.4

有两个原因导致配位后烯烃 C═C 键的键长即 d_{CC} 增加。通过向金属贡献电子，M—(烯烃) σ-键降低了 C═C π-键电子云密度，使得 C═C 键被略微削弱、d_{CC} 变长。然而，导致 d_{CC} 变长的主要因素来自于金属的反馈，通过填充 C═C π^*-轨道显著降低了烯烃 C—C 键的键级。对于弱 π-碱性的 Pt(Ⅱ)

(**5.1**)，D-C模型意味着这种降低程度比较轻微，d_{CC}为0.137 5 nm，非常接近于自由C_2H_4(d_{CC}=0.133 7 nm)。与此相反，对于强π-碱性的Pt(0)，如[$Pt(PPh_3)_2C_2H_4$]，MCP模型更适用，d_{CC}拉长至0.143 nm，C—H键显著向后弯折。MCP模型中的C_2H_4类似于$[C_2H_4]^{2-}$，其C原子从sp^2(D-C)重新杂化成接近sp^3(MCP)。MCP极限结构类似于**5.4**，即以L_nM取代环丙烷中的一个CH_2得到，该模型也因此而得名。烯烃碳原子上具有吸电子取代基会促进反馈作用使M—(烯烃)键加强。例如，$Pt(PPh_3)_2(C_2CN_4)$中d_{CC}为0.149 nm，接近C—C单键的d_{CC}，0.154 nm。烯烃到其四个取代基的键，对于乙烯来说为到H原子的键，在D-C模型中以很小的程度弯曲远离金属，但在MCP配合物中，键的弯曲远离程度要大得多。

在D-C极限结构中，配体主要表现为像PPh_3一样的简单L配体，但在MCP极限结构中，我们拥有的是一个环状X_2二烷基，就像C═C π-键发生了氧化加成反应。两种情况中，基于共价模型我们都有一个2e配体，但在D-C模型中表示为L(**5.3**)，金属氧化态没有发生变化，而在MCP模型中表示为X_2(**5.4**)，形式氧化态增加了两个单位。由于D-C模型和MCP模型之间并没有明确的分界线，为避免不确定性，习惯上总是采用D-C模型来归属形式氧化态。

136

表5.1 Dewar-Chatt和金属杂环丙烷键合模型对比

性　质	Dewar-Chatt(D-C)	金属杂环丙烷(MCP)
反馈	弱	强
C═C键级	1.5～2	1～1.5
乙烯基碳的电荷	δ^+	δ^-
乙烯基C—H键	几乎与C═C共平面	显著向后弯折
碳的杂化	接近sp^2	接近sp^3
典型金属	后过渡金属，中等OS	前过渡金属或低OS

注：OS=氧化态。

d_{CC}有助于确定任意给定烯烃配合物处于D-C/MCP连续区域中的位置。配位诱导引起的乙烯基氢或者乙烯基碳在^1H NMR谱和^{13}C NMR谱中化学位移的变化也与其结构相关联。例如，在MCP极限结构中，乙烯基氢的共振信号和乙烯基碳的共振信号与自由配体的相比，能分别向高场移动5 ppm和100 ppm①，这主要因为碳原子从sp^2杂化到～sp^3杂化的改变。在D-C极限结构中由于配位引起的位移通常要小得多。

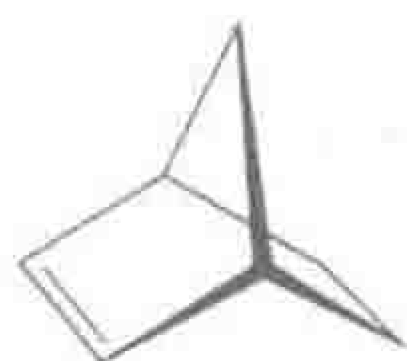
强的给电子共配体(coligand)、配合物离子上的净负电荷以及低的金属氧化态有利于形成更明显的金属杂环丙烷特征。这意味着Pd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、

① 译者注，1 ppm=10^{-6}，由于专业习惯相关内容仍用此单位。

Ag(Ⅰ)和 Cu(Ⅰ)的烯烃配合物倾向于是 D-C 型，而 Ni(0)、Pd(0)和 Pt(0)的烯烃配合物则倾向于是 MCP 型。

Dewar-Chatt 型烯烃在碳上带有 δ^+ 电荷，这是因为配体对金属的 σ-给予减少了 C═C 配体上的电子密度，并且不足以通过反馈获得补偿。因此乙烯基碳原子容易受到亲核进攻而对亲电进攻惰性，Pd(Ⅱ)的烯烃配合物就是这种应用的经典例子。自由状态的烯烃容易受到亲电进攻而不是亲核进攻，因此与金属成键使烯烃的化学性质发生反转，这种现象即大家所知道的极性反转(umpolung)。金属可以促进乙烯碳原子上的亲核进攻或者抑制其上的亲电进攻，因此它既可以充当活化基团，也可以充当保护基团，这取决于相关的取代基、金属以及共配体。

像环丙烯和降冰片烯(**5.5**)这类具有张力的烯烃，与金属的成键比没有张力的烯烃更强。当 C—C═C 键角被限制得比 sp^2 理想的 120°小很多时(**5.5** 中，107°)，由于配合导致的张力释放会增强其与金属的键合，这是因为与金属键合的乙烯基碳上的键角从 sp^2 理想的 120°减小至更接近 sp^3 理想的 109°，降低了 C—C═C 的键角张力。

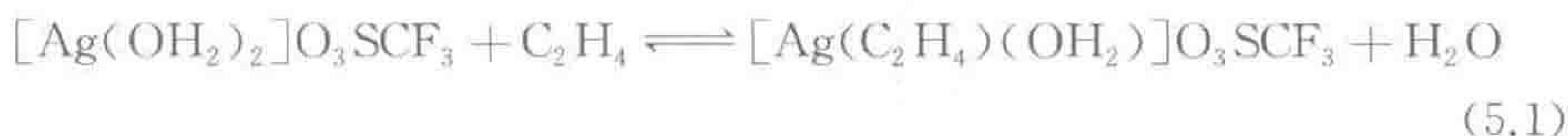


5.5

5.1.1 合成

烯烃配合物通常由式 5.1～式 5.7 所示的方法合成。

(1) 低价金属上的取代反应：



$$[Ag(OH_2)_2]O_3SCF_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons [Ag(C_2H_4)(OH_2)]O_3SCF_3 + H_2O \quad (5.1)$$

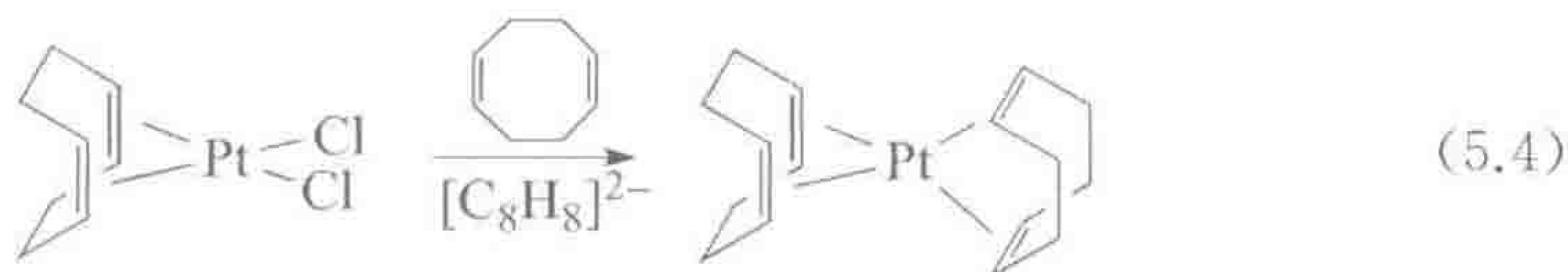


$$PtCl_4^{2-} + C_2H_4 \longrightarrow [PtCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^- \quad (5.2)$$

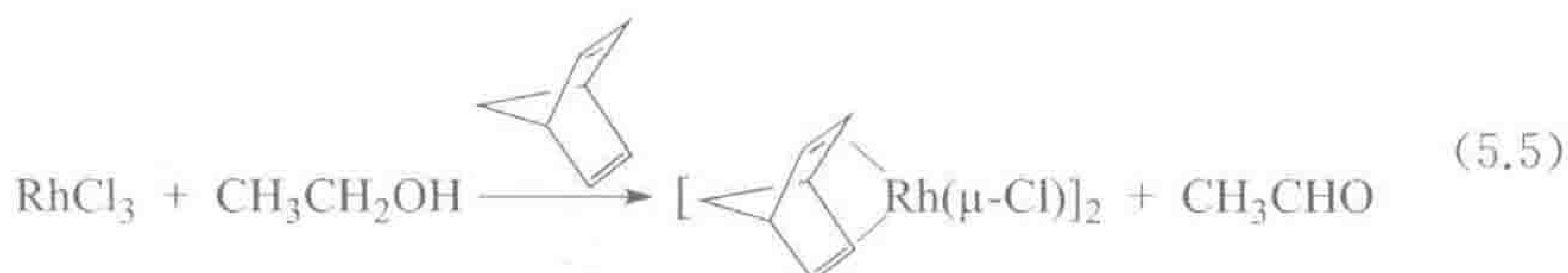


(5.3)

(2) 烯烃存在下高价金属的还原反应：



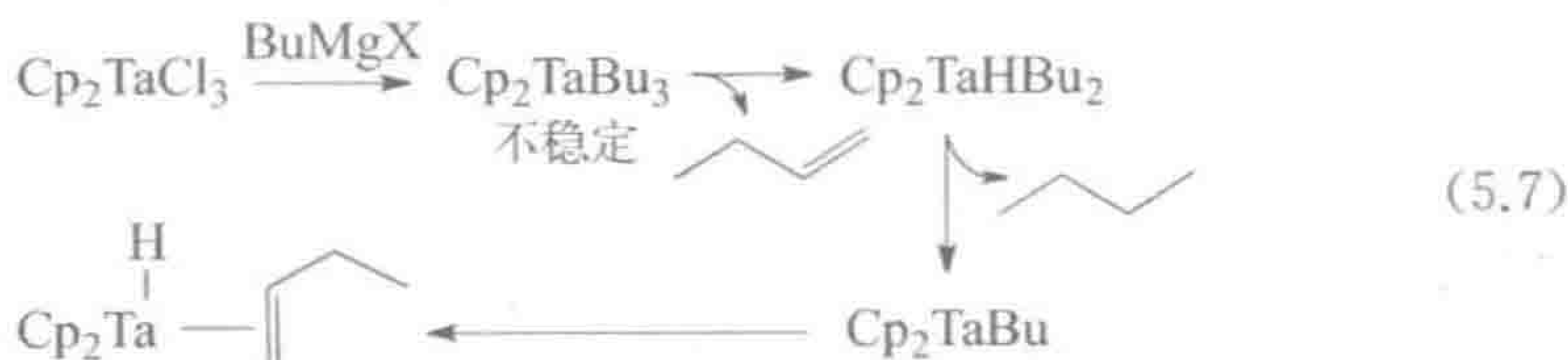
(5.4)



(5.5)

(3) 利用烷基化物和相关物种的β-消除合成：





138

烯烃与 Ag^+ 的可逆键合(式 5.1)使得烯烃可以在 Ag^+ 掺杂的气相色谱柱上得到分离。式 5.3 说明位阻小的烯烃通常键合更强。在式 5.4 中还原剂是 $[C_8H_8]^{2-}$，作者可能本来设想把环辛四烯当作配体。还原时，平面正方形的 d^8 Pt(Ⅱ)转变成四面体的 d^{10} Pt(0)。通过式 3.27 所示的β-消除机理，乙醇在式 5.5 中起还原剂的作用。对式 5.6 中 η^1-烯丙基锰配合物中的末端亚甲基质子化，产生了一个β-位有金属的碳正离子。因为碳正离子是像质子一样的零电子配体，它能与 18e 金属配位形成烯烃配合物。式 5.7(Bu=n-丁基)显示的是β-消除反应，这是试图制备具有β-H 的金属烷基化物的常见结果。

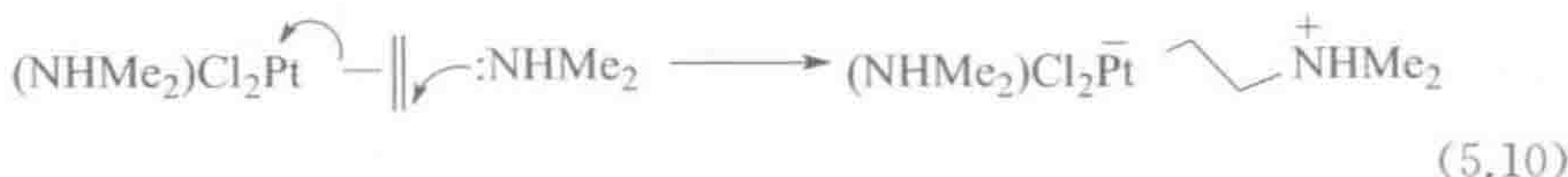
5.1.2　反应

当 X=H 时，烯烃能非常容易地插入 M—X 键得到金属烷基化物(式3.20和式 3.21)；而插入其他 M—X 键则较为困难。具有张力的烯烃、含氟烯烃和炔烃的插入最容易，这也是张力释放的结果。

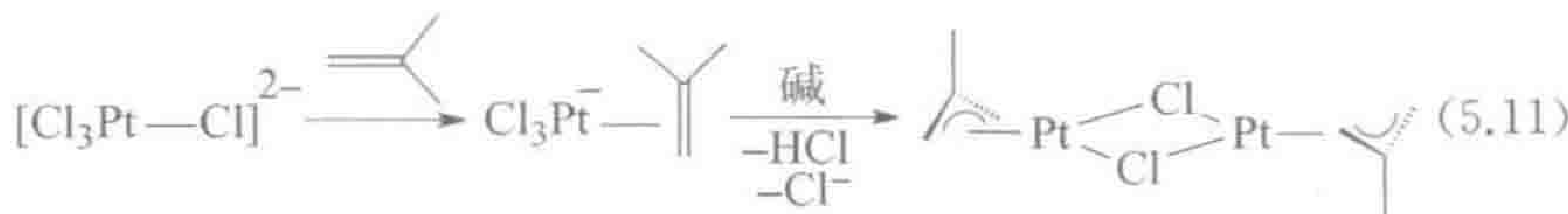




对于弱碱性金属，D-C 模型(**5.3**)更为适用，这时乙烯基碳成为 δ^+ 且通常能接受亲核进攻(如式 5.10)。这个例子属于一个更加普遍的反应类型——多烯或多炔的亲核进攻(8.3 节)。



含烯丙基氢的烯烃能发生 C—H 键的氧化加成，得到金属烯丙基氢配合物。在式 5.11 的例子中，碱的存在是为了从金属上移除 HCl。

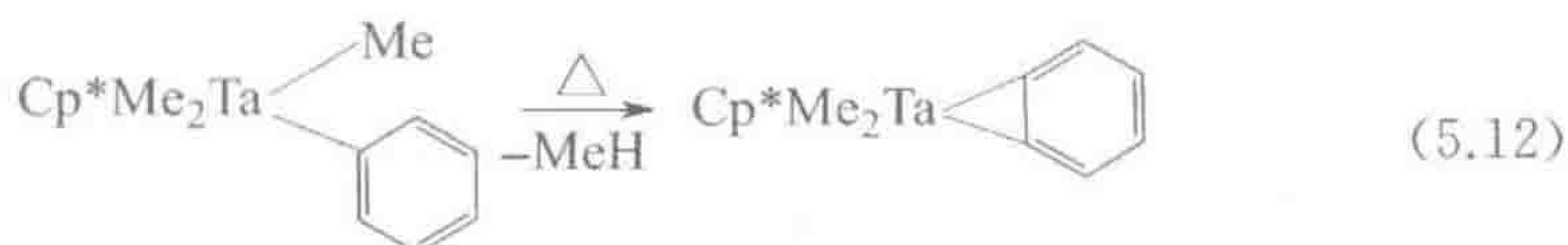


其他 X═Y 型配体也能以同样的方式键合，例如，O_2 通常得到 MCP 型加合物，如含 O—O 单键的[$(\eta^2-O_2)IrCl(CO)L_2$]，但 O_2 也可以生成 D-C 型加合物，这时最好将其看成是单线态的 O═O 基团，如[$(\eta^2-O_2)RhCl(NHC)_2$][2]。

5.1.3　炔烃配合物

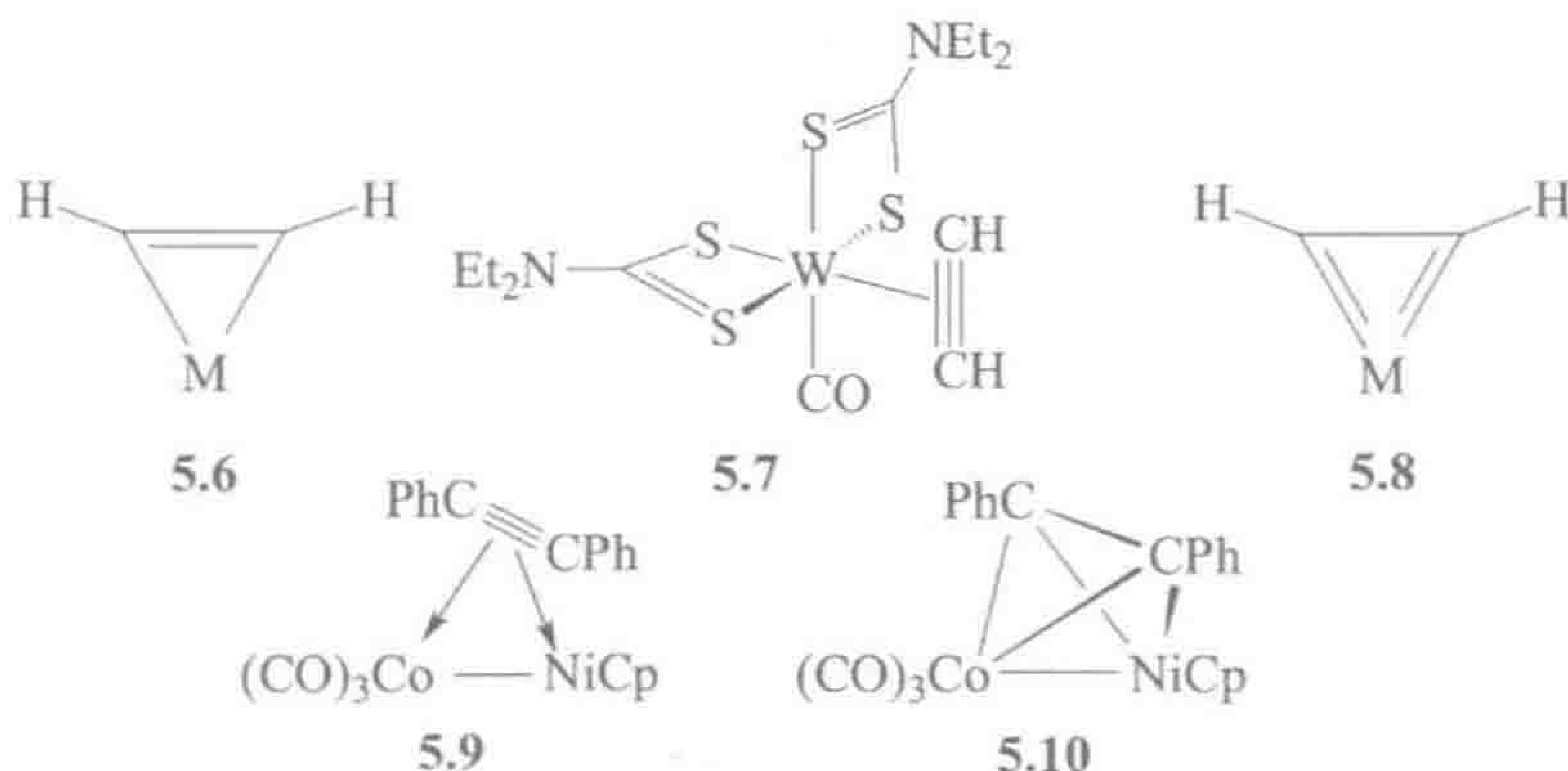
当炔烃作为 2e 给体时，MCP 模型(**5.6**)是最为恰当的描述。炔烃具有电负性更强的 *sp* 碳，因此与烯烃相比，它们可以得到更多反馈并键合得更强。配合物中炔烃的取代基背离金属弯折 30°～40°，且 M—C 的距离比相应烯烃配合物中的距离要稍微短些。有少数均配型的配合物存在，如[M(环辛炔)$_n$]$^+$ (M＝Au，n＝2；M＝Cu，n＝3)。更为有趣的是，炔烃可以形成看上去是配位不饱和的配合物。例如，如果将炔烃看成是 2e 给体，则 **5.7** 是 16e 的。在这种情况下，通过引入与第一对 C═C π-键电子成适当角度的第二对电子[3]，炔烃可以成为一个 4e 给体。现在 **5.7** 就可被看成 18e 的配合物了。4e 给体的最极端价键结构是双卡宾(**5.8**)。对于 d^6 金属，四电子炔烃的配合物很少见，这是因为满填的金属 d_π 轨道和第二对炔烃 C═C π-键电子之间存在着 4e 排斥作用。

环己炔和苯炔在自由状态下高度不稳定，与金属的键合能力非常强，如[$(Ph_3P)_2Pt(\eta^2$-环己炔)]或式 5.12 中的产物；键合时张力可以得到部分释放。自由状态的环丁炔无法得到，但能以相应三锇簇化合物的形式被捕获。



(5.12)

炔烃容易桥联 M—M 键，在这种情况下对于每个金属它们都是 2e 配体(**5.9**)。另一种四面体烷形式(**5.10**)等同于这一体系的金属杂环丙烷结构。端基炔，即 RCCH，与金属键合后可以很容易地通过分子内氢转移过程重排成金属亚乙烯基配合物 RHC═C═M[4]。



140

5.2 烯丙基配合物

在催化反应中，烯丙基由于能接受亲核进攻而往往是一个活泼的“演员”配体[5]。它能以 1e X 型单齿配体的形式(**5.11**)键合，也能作为 3e LX 型烯基配体通过共振式 **5.13a** 和 **5.13b** 以三齿形式(**5.12**)键合。

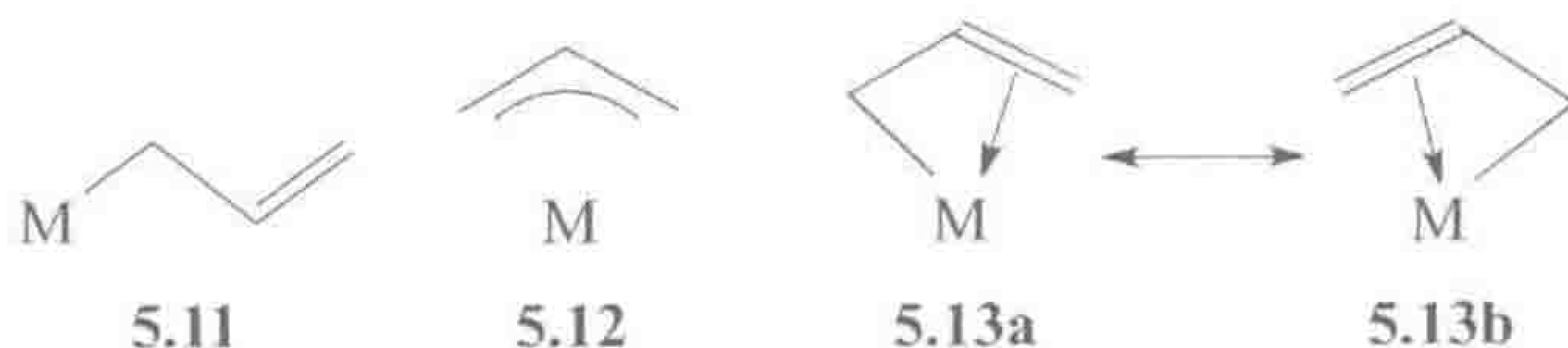


图 5.1(a)显示了烯丙基的 ψ_1 轨道可以与一个合适的金属 d_σ 轨道相互作用，ψ_2 轨道与金属的 d_π 轨道作用；图 5.1(b)显示了烯丙基自由基分子轨道的填充情况。基于此图可以了解 η^3-烯丙基配合物的两个结构特性。首先，烯丙基平面相对于 xy 平面以 θ 角度倾斜——通常为 5°～10°——这样可以增强 ψ_2 与金属 d_{xy} 轨道之间的相互作用，如图 5.1(c)所示。其次，烯丙基的末端 CH_2

141

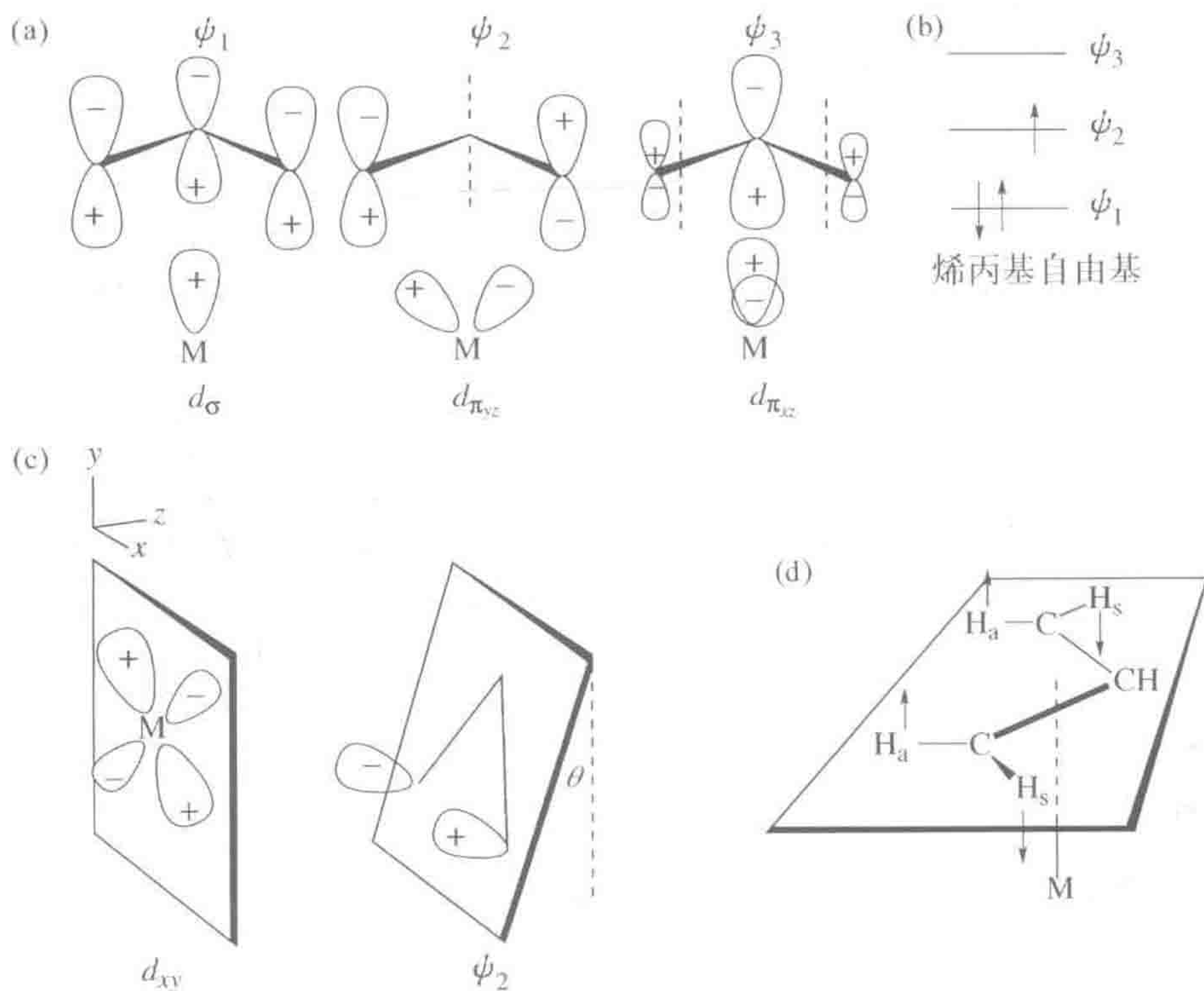
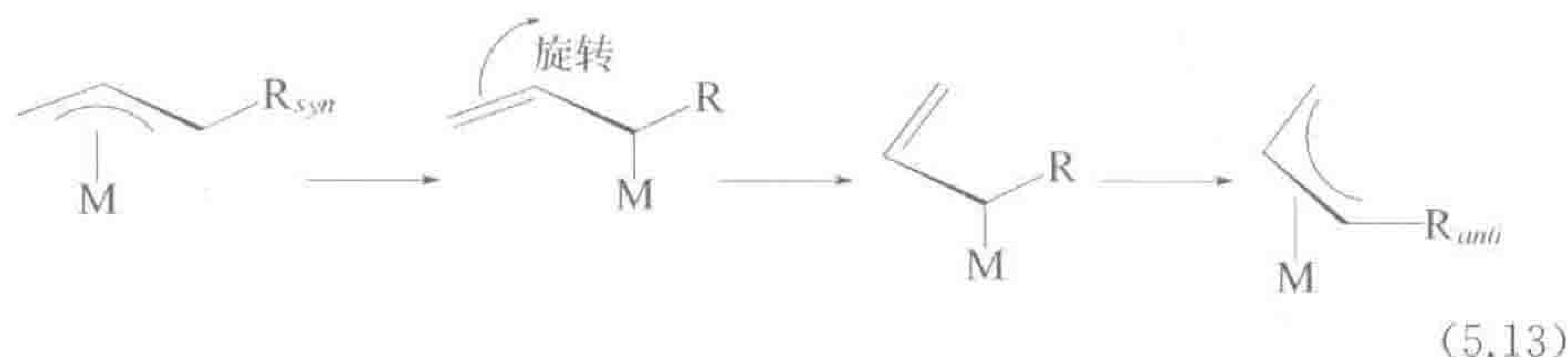


图 5.1 烯丙基配体的电子结构以及金属-烯丙基键的一些特征。(a) 虚线表示节面；(b) 烯丙基自由基的电子填充情况；(c) 烯丙基的倾斜情况；(d) CH_2 基团的扭转

基团按图 5.1(d)箭头所示的方向旋转。这使得该碳上的 p 轨道更直接朝向金属,从而进一步增加重叠。

η^3-烯丙基经常显示出顺式和反式取代基的交换。注意这些取代基的命名法,取代基的顺式或者反式是相对于中心 C—H 键而言的。一种常见的机理是经历 η^1-烯丙基中间体,如式 5.13 所示。这类交换可以影响^{1}H NMR 谱的外观(10.2 节),也意味着在一个给定立体化学的烯丙基配合物中,R_{syn} 可能重排成 R_{anti}。

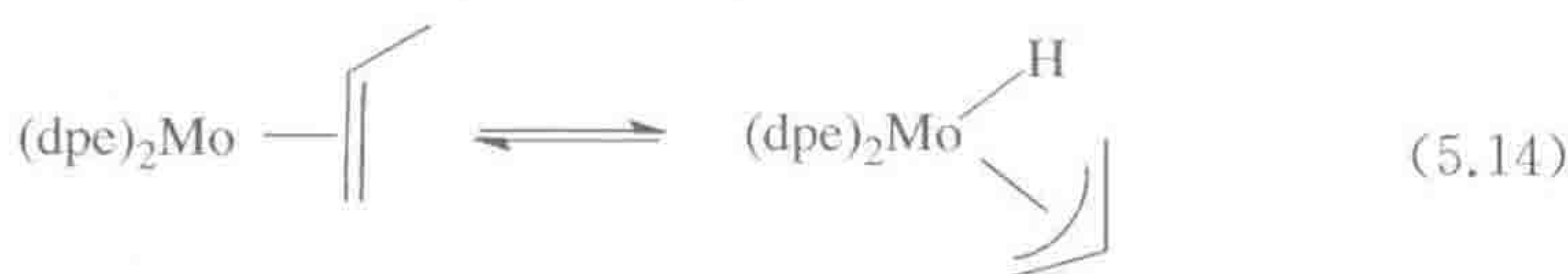


(5.13)

5.2.1 合成

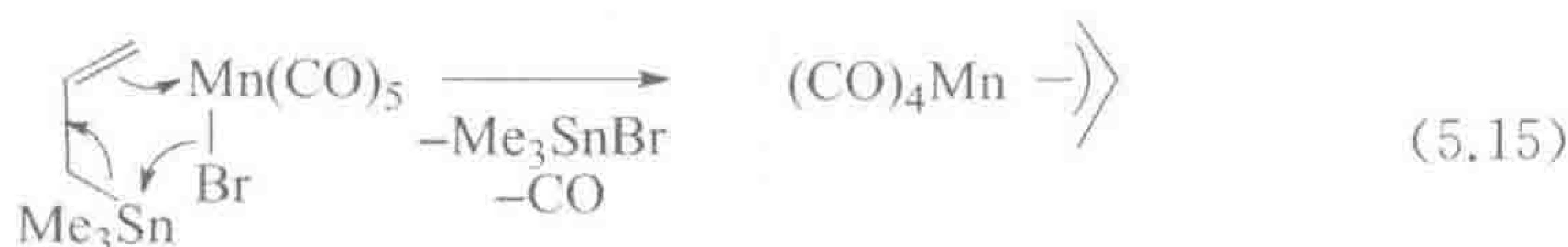
烯丙基配合物的典型合成路径如下所示。

(1) 由烯烃制备(也可参见式 5.11):



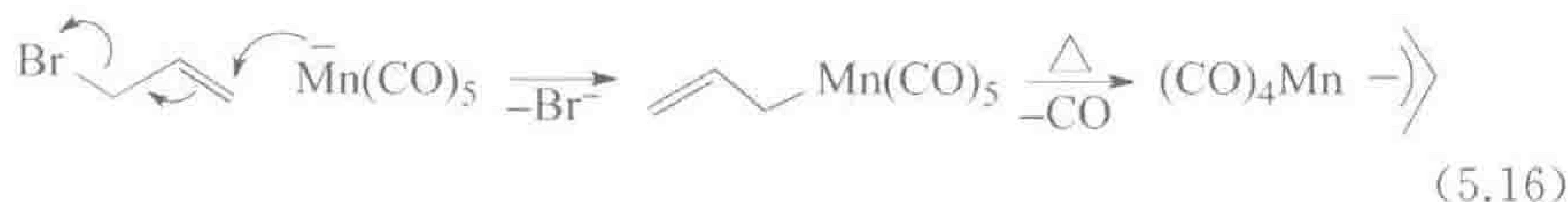
(5.14)

(2) 由烯丙基亲核试剂对金属的进攻制备:



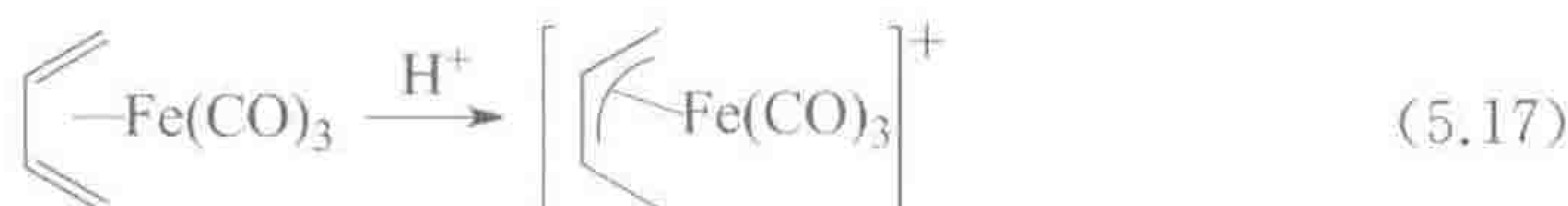
(5.15)

(3) 由烯丙基亲电试剂对金属的进攻制备:

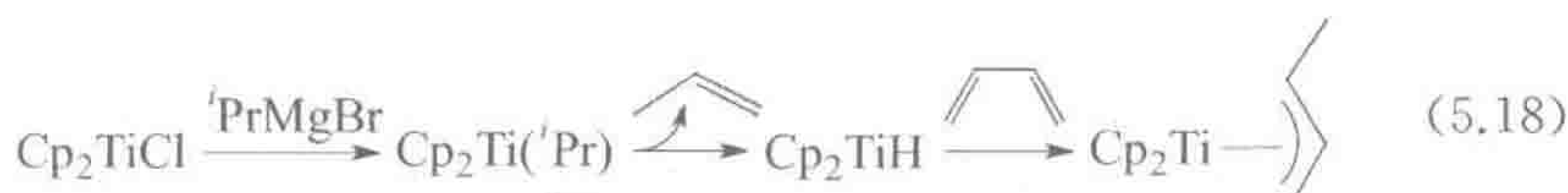


(5.16)

(4) 由共轭二烯制备:

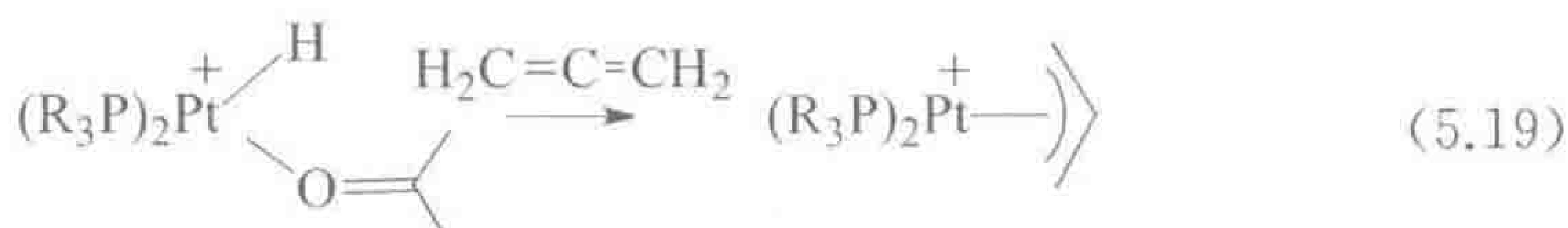


(5.17)



(5.18)

142



(5.19)

第一条路径我们已在第5.1节中看到过;第二和第三条路径与最常用于金属烷基化物的合成反应类似。在式5.15和式5.16中,金属与立体位阻较小的末端CH_2基团反应,式5.17显示了对一个二烯配合物的亲电进攻。式5.18显示当一个二烯的C=C基团插入M—H键时,氢倾向于加在端基碳上(Markovnikov规则)。如果金属存在空配位,得到的甲基烯丙基能成为一个η^3-配体。在式5.19中,当联烯插入M—H键时,氢配体加到中间的碳上形成烯丙基。

5.2.2 反应

烯丙基配合物的关键反应如下所示(式5.20~式5.23)。

(1) 与亲核试剂反应:



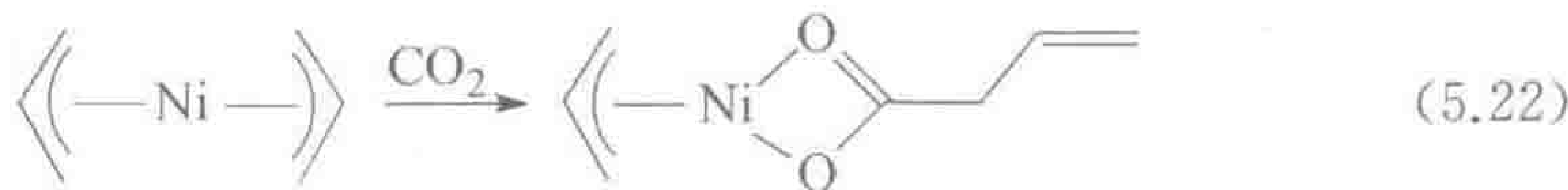
(5.20)

(2) 与亲电试剂反应:



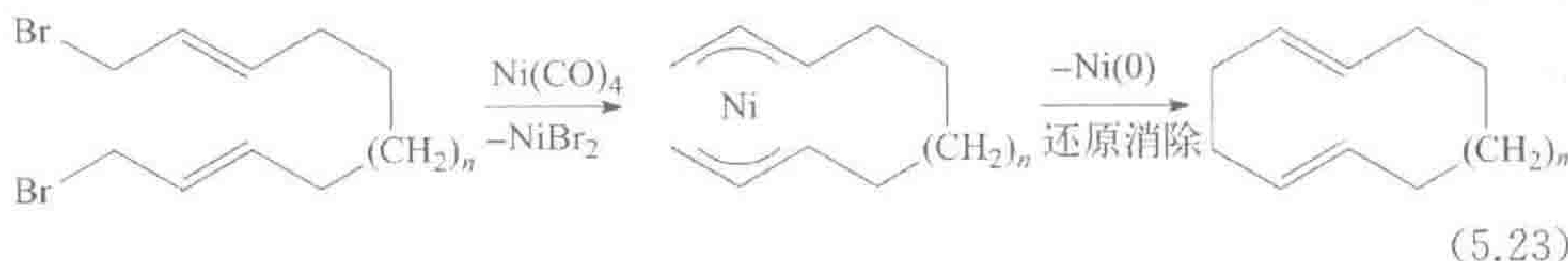
(5.21)

(3) 插入反应:



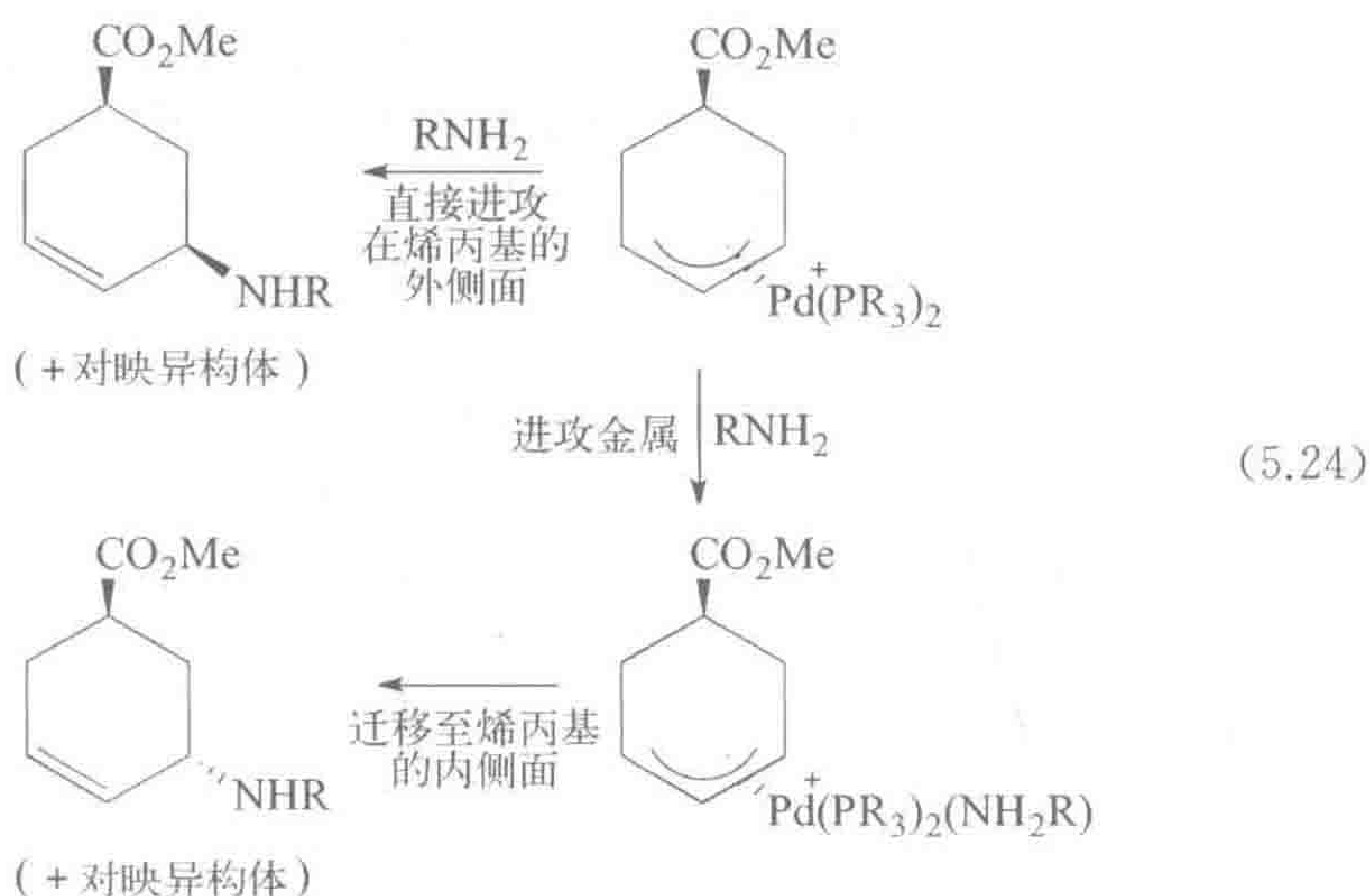
(5.22)

(4) 还原消除反应:



(5.23)

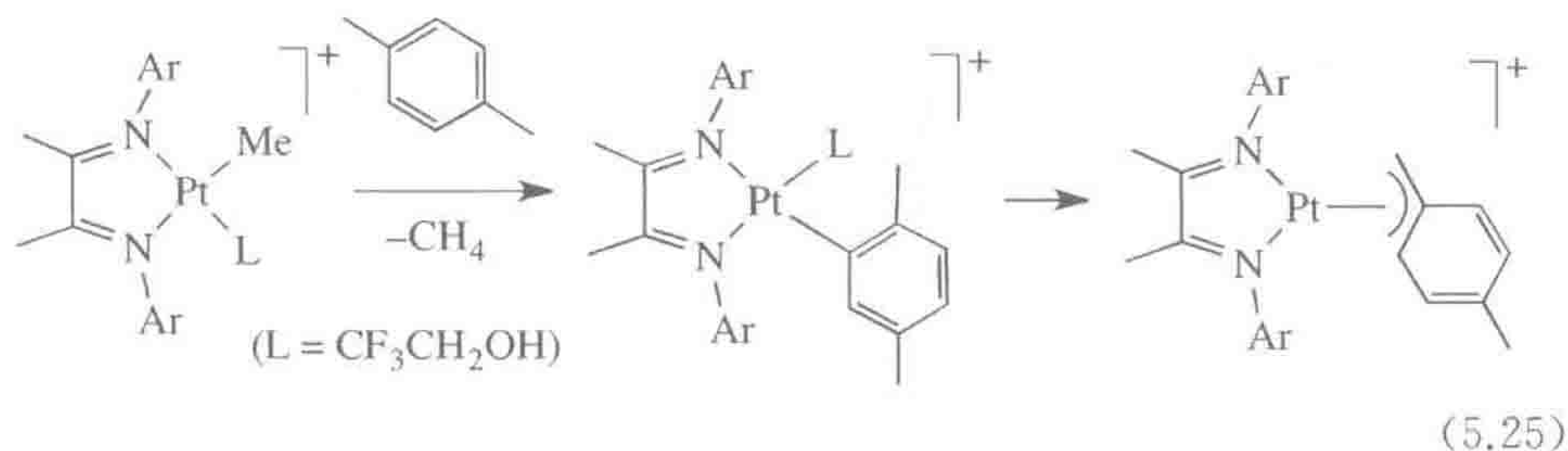
对烯丙基的亲核进攻通常发生在外侧面(*exo face*)——与金属相对的一面。当一个亲核试剂首先进攻金属时,能转移到烯丙基的内侧面,但这仅当金属上具有2e空配位时才会发生。两种路径的例子如式5.24所示。



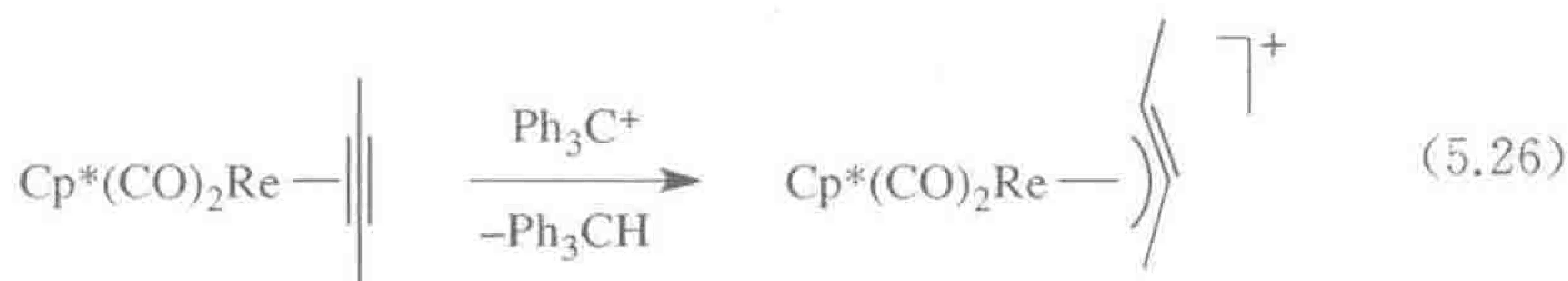
(5.24)

5.2.3　相关配体

如果有 2e 空配位可用，η^1-苄基可以转变成 η^3 形式，但由于芳香 C═C 双键是弱配体，因此容易又逆转成 η^1 形式。式 5.25 中，通过芳环 CH 的氧化加成，然后再发生重排得到 η^3-苄基配合物。炔丙基$(CH_2—C≡CH)^-$可以是 η^1 形式，也可以是 η^3-联烯基$(CH_2═C═CH)^-$形式。式 5.26 中的 η^3-炔丙基配合物是通过攫取 η^2-2-丁炔的甲基氢而形成的。环丙烯基配合物，如$(\eta^3\text{-}Ph_3C_3)Co(CO)_3$，非常罕见。



(5.25)



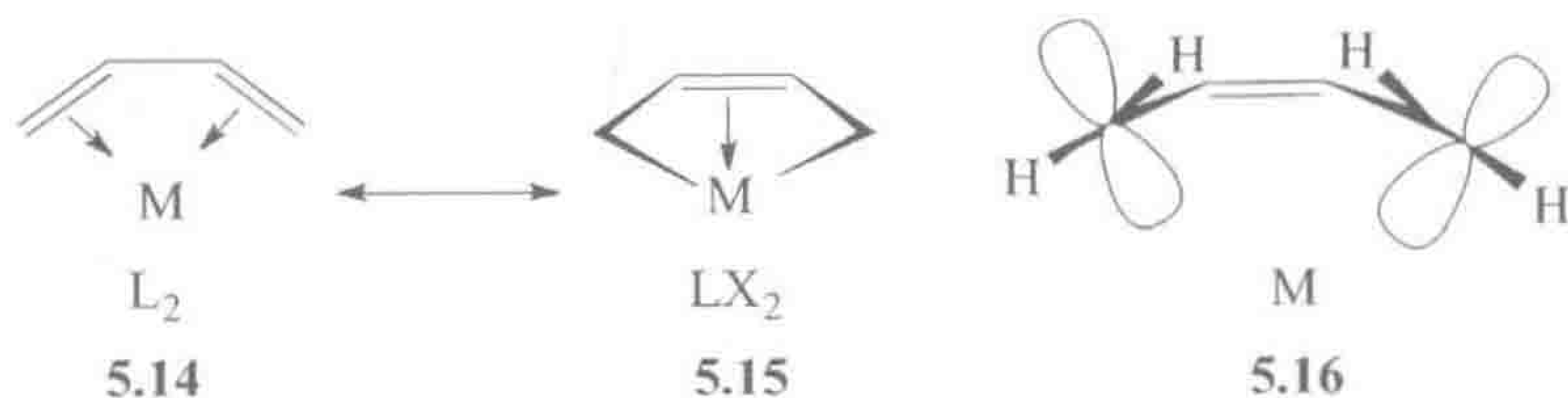
(5.26)

144

5.3　二烯配合物

非共轭二烯如 1,5-环辛二烯(cod)和降冰片二烯(nbd)，可以与金属形成螯合结构，因此比单烯烃键合得更强，但是共轭二烯的配位行为却不同。丁二

烯通常采取顺式构型 **5.14**，表现为一个 4e 给体。受到弱反馈作用倾向于采取 D－C 模型 L_2 二烯形式 **5.14**，而强反馈作用将导致 MCP 模型 LX_2（烯二基）形式 **5.15**。与乙烯相比，丁二烯的 π^*-轨道能量较低，因此是更好的 π－受体，所以二烯的 D－C 模型不是特别重要。在典型例子[(η^4－丁二烯)$Fe(CO)_3$]中，C_1—C_2、C_2—C_3 和 C_3—C_4 的距离几乎相等(~0.146 nm)，且 M—C_1、M—C_4 距离比 M—C_2、M—C_3 略长，说明该化合物具有介于 D－C/MCP 中间的结构特征。与此相反，与具有强反馈作用的 d^2 $Hf(PMe_3)_2Cl_2$ 基团相连，1,2－二甲基丁二烯表现出显著的 LX_2 烯二基模式。C_1 和 C_4 上的取代基扭转出配体平面外大约 20°～30°并弯曲远离，以使 C_1 和 C_4 的 p 轨道可以更好地与 Hf 的轨道重叠(**5.16**)。该配合物中 C_1—C_2 和 C_3—C_4 的距离(平均 0.146 nm)比 C_2—C_3(0.140 nm)长，且 M—C_2 和 M—C_3 比 M—C_1 和 M—C_4 长。



丁二烯的前线轨道 ψ_2(HOMO)和 ψ_3(LUMO)，在与金属成键时最为重要。图 5.2 所示 MO 图显示，由于 ψ_2 是 C_1C_2 成键而 ψ_3 是 C_2C_3 反键，在 ψ_2 中通过向金属的 σ－给电子作用使 ψ_2 的电子密度降低以及通过金属的反馈作用使

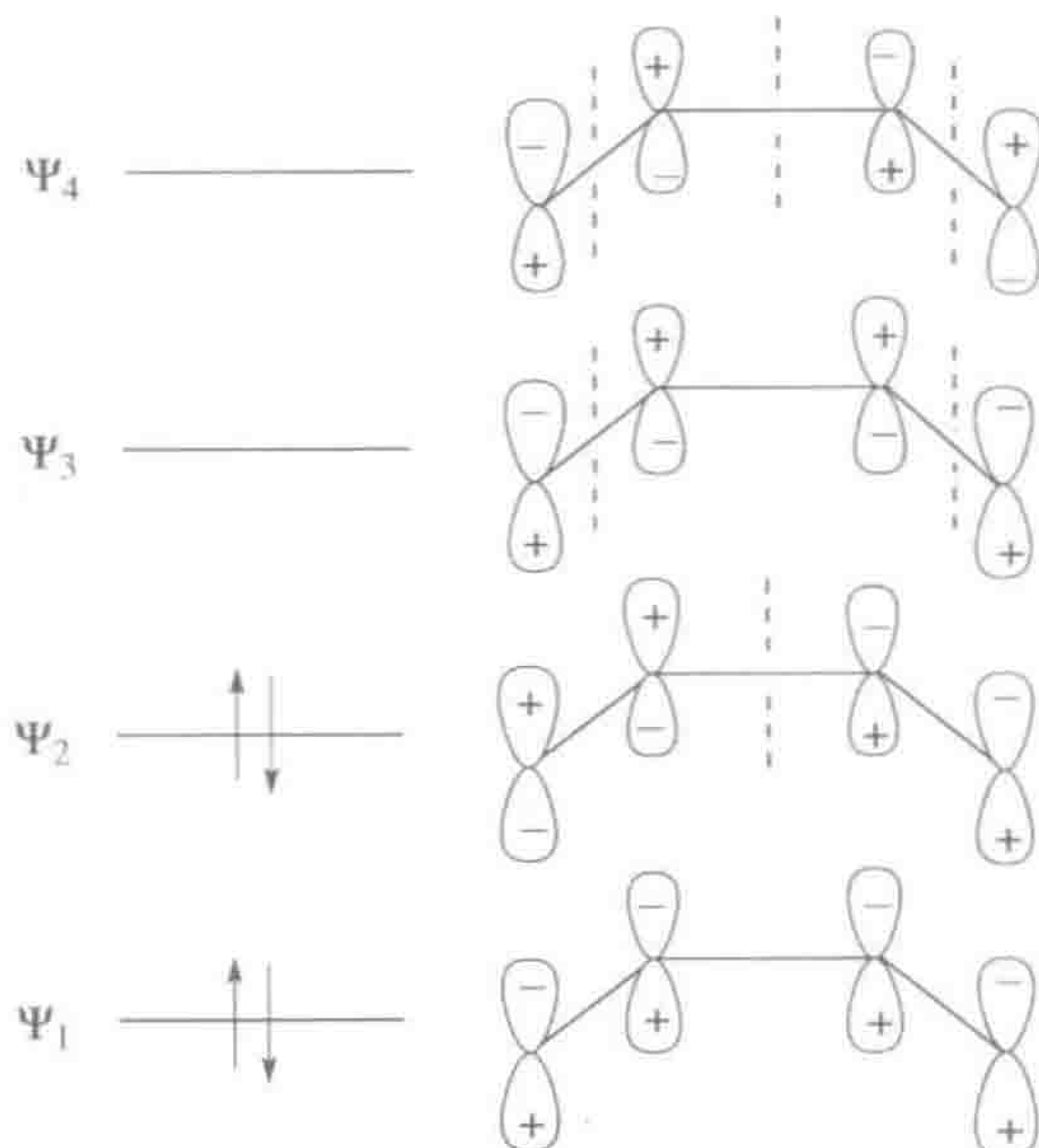
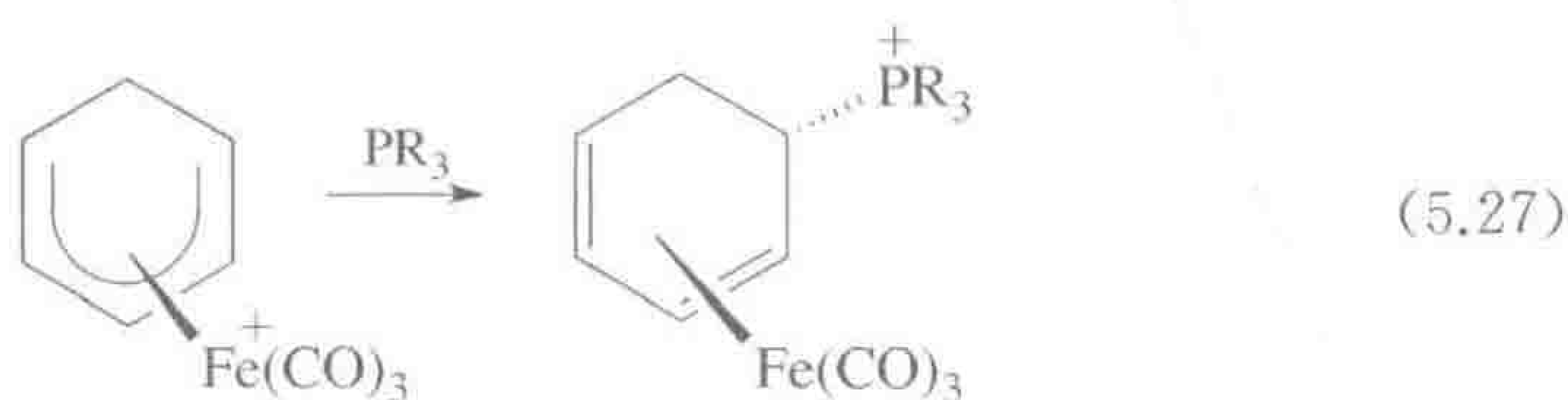


图 5.2 丁二烯的电子结构。富电子的金属倾向于增加 ψ_3 轨道的电子密度，而缺电子的金属倾向于减少 ψ_2 轨道的电子密度

ψ_3发生电子填充均导致 $C_1—C_2$键拉长、$C_2—C_3$键缩短。此外，HOMO 轨道 ψ_2在 C_1处系数最高，故能在 C_1上发生质子化反应(式 5.17)。

这种成键模式对于软配体很普遍：M—L 成键通常使配体 HOMO 轨道的电子密度降低，同时反馈键部分填充配体的 LUMO 轨道，导致配体 L 的化学性质发生显著改变(2.6 节)。在另一种通式 p M—L 中，键合配体 L 的结构类似于它作为自由配体时的第一激发态 L^*，因为从 L 达到 L^*我们需要从 HOMO 轨道激发一个电子到 LUMO 轨道，结果使前者电子密度降低、后者被填充，与 M—L 键中的情况相同。例如，自由状态下 CO_2为直线型的，但在第一激发态和作为 η^2配体时都是弯曲型的。

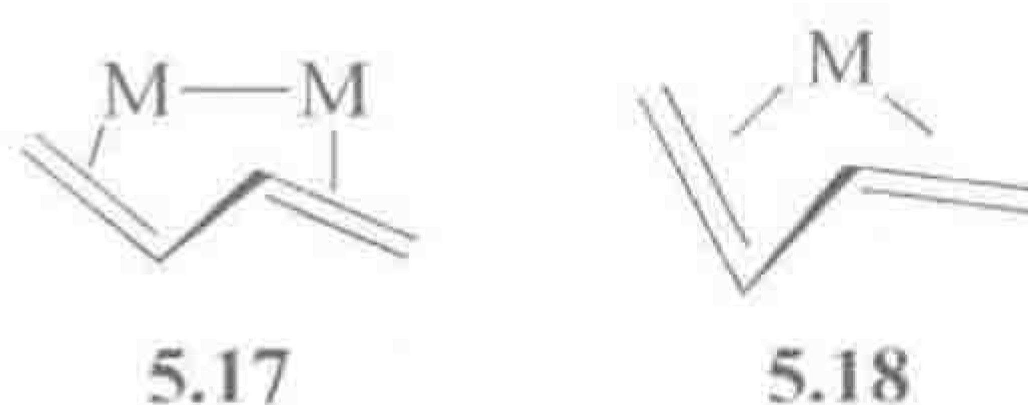
二烯配合物可以从自由二烯合成，或者通过对环己二烯基配合物的亲核进攻得到(式 5.27)。



(5.27)

丁二烯有时以 s-反向(transoid)的构型与金属键合[6]。在 $Os_3(CO)_{10}(C_4H_6)$**5.17** 中，丁二烯与两个不同的 Os 中心以 η^2形式键合，但是在 $Cp_2Zr(C_4H_6)$和 $Cp^*Mo(NO)(C_4H_6)$**5.18** 中，丁二烯以 η^4形式与一个金属键合。在前述 Zr 的例子中，s-顺向(cisoid)的异构体也存在，但放置一段时间后会重排成 1∶1 的热力学混合物；光解后重新得到反向构型。

146

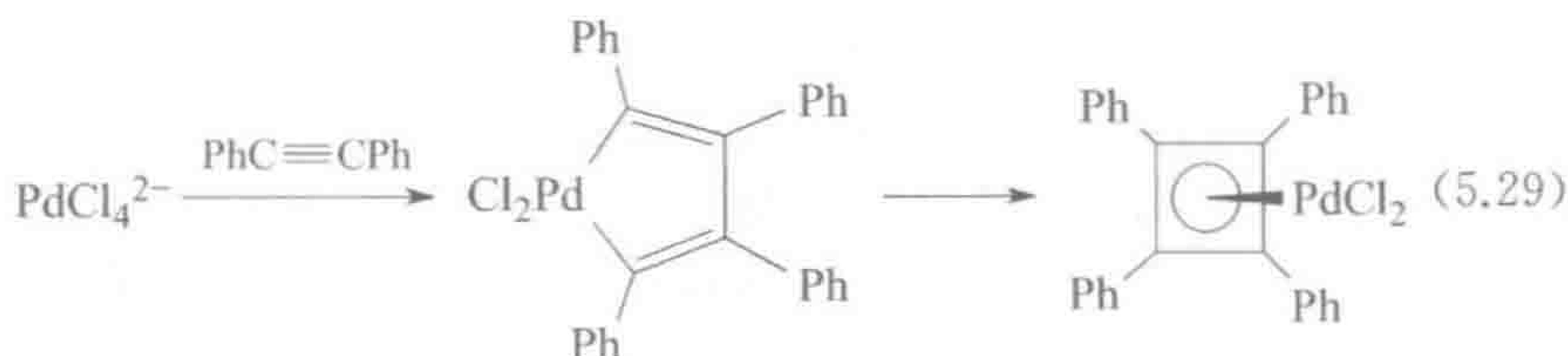


5.3.1 环丁二烯配合物

大部分中性配体在自由状态下是稳定的，但是自由环丁二烯带有 4 个 π-电子，具有反芳香性，且是长方形结构，因此高度不稳定。而配位的环丁二烯具有正方形结构，且是芳香性的，因为金属通过反馈将电子填充入环丁二烯的 LUMO 轨道，使其具有芳香性的 6 电子结构，以此稳定了环丁二烯。这是另一个自由配体和配位配体具有显著差异的例子(2.6 节)。一些合成路线参见式 5.28 和式 5.29。



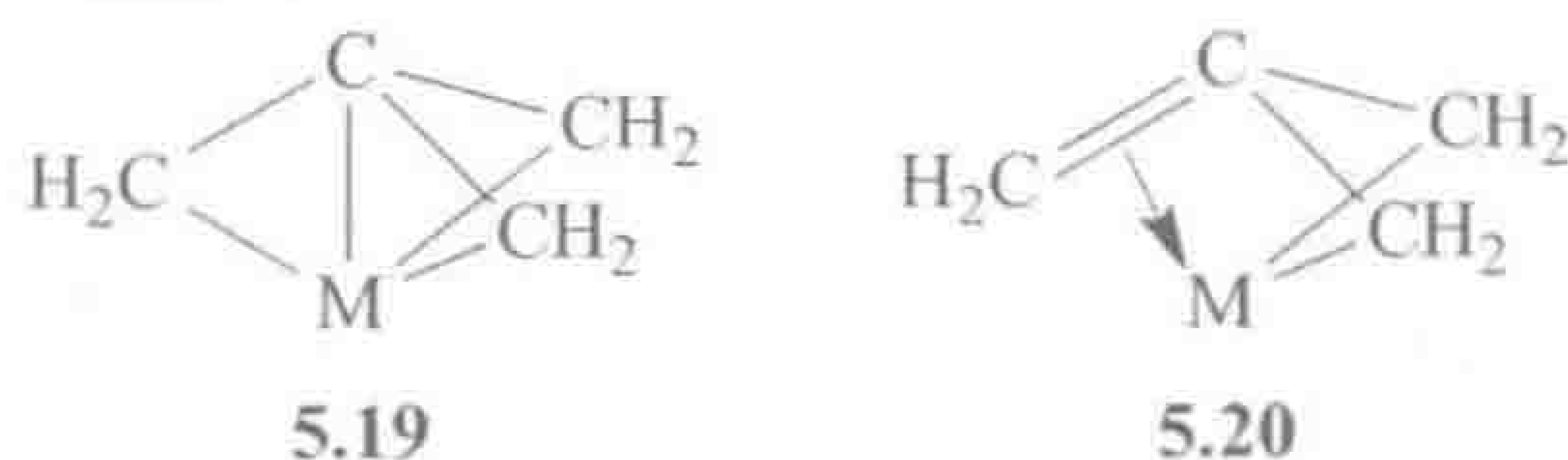
(5.28)



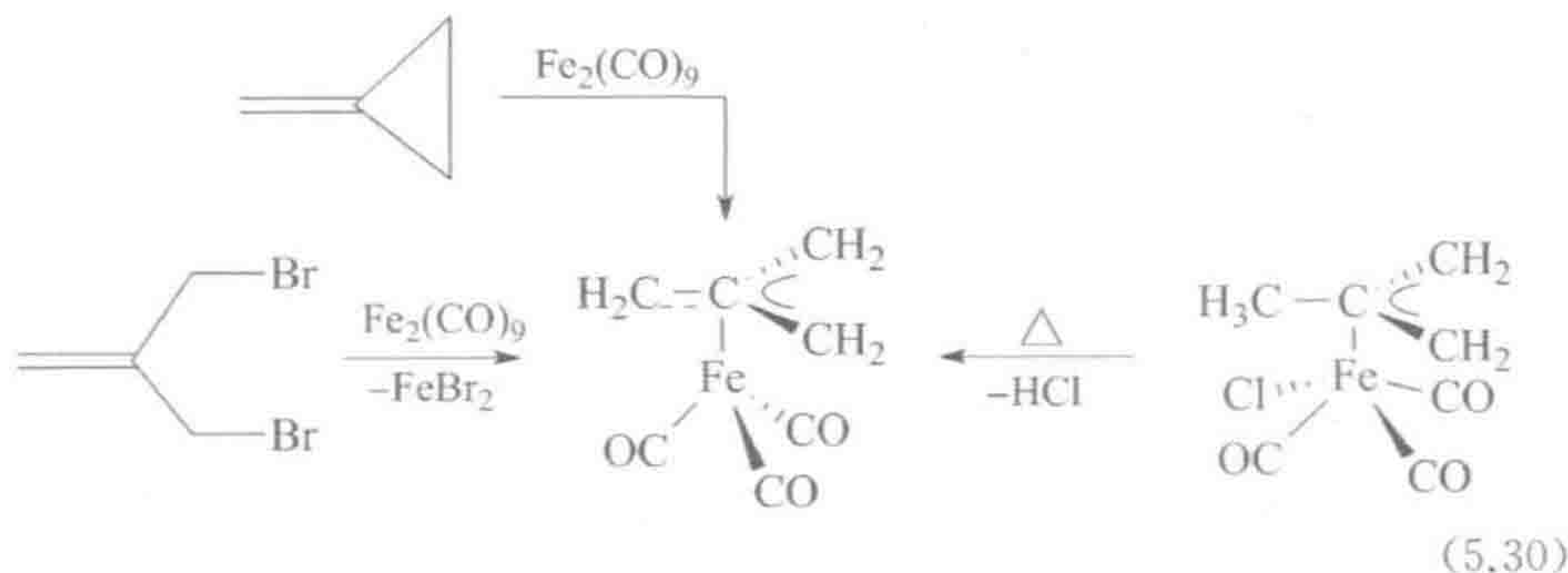
钌的例子可能涉及二卤化物对光解所得 $Ru(CO)_3$ 片段的氧化加成。式5.29显示了一类重要的常规反应——炔烃氧化偶联(oxidative coupling，6.8节)得到金属环化物，本例中继续通过还原消除反应得到环丁二烯配合物。

5.3.2 三亚甲基甲烷配合物

配体 **5.19** 在自由状态下也是不稳定的，与金属键合后最好将其表示成 LX_2 型烯二基配体(**5.20**)。从理想的平面构象向伞状扭曲变形使得配体中心碳原子远离金属。在配体范围内的离域倾向于形成平面构象，但扭曲变形会允许末端碳原子的 p 轨道更直接指向金属，使 M—L 的重叠更加有效。一些合成方法如式5.30所示。



147



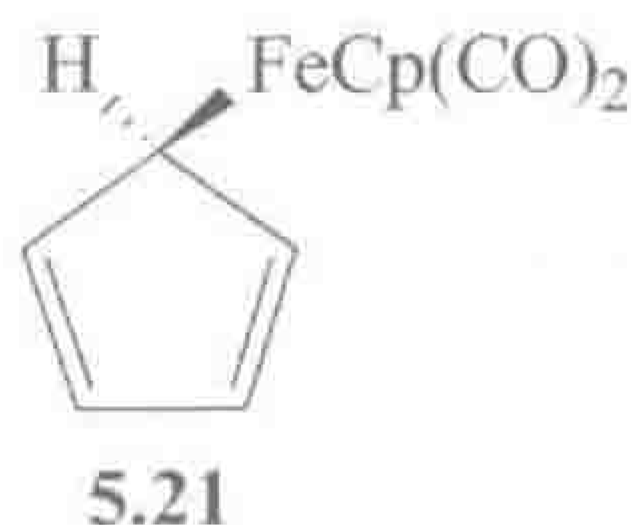
5.4 环戊二烯基配合物

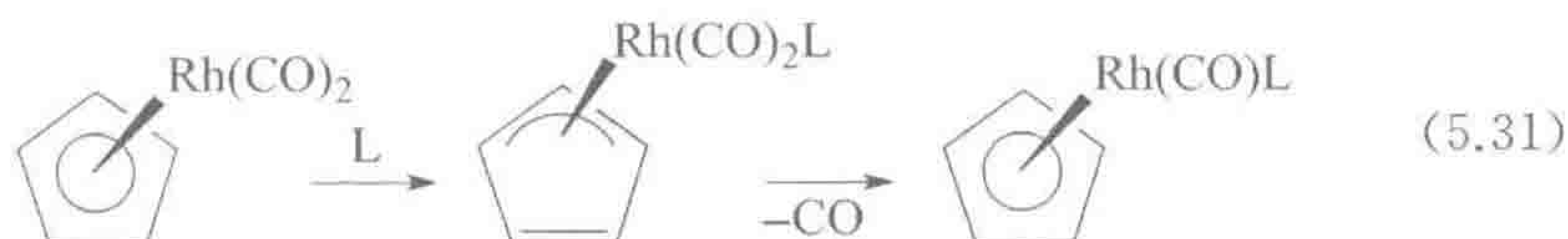
Wilkinson、Woodward 和 Fischer 关于二茂铁 Cp_2Fe 具有三明治结构的著名发现[7]，推动了在过渡金属 π-配合物领域的“淘金热”。在这一领域，环戊二烯基(Cp)至关重要，它是与金属键合最牢固的多烯基，而且对亲核和亲电试剂都最具惰性，虽然对强氧化剂并不如此(12.4节)。这使得它在大量的 Cp_2M(茂金属配合物)和 $CpML_n$($n=2\sim4$ 时，称作二、三或四腿琴凳型)配合物中是一个可靠的“观众”配体。如今茂金属配合物最重要的应用是烯烃聚合

(12.2节)。

一个Cp基团的立体位阻大小因取代基而异，如下述不同圆锥角所示：η^5-$C_5(^iPr)_5$，$\theta=167°$；η^5-$C_5H(^iPr)_4$，$\theta=146°$；η^5-C_5Me_5，$\theta=122°$；η^5-$C_5H_4SiMe_3$，$\theta=104°$；η^5-C_5H_4Me，$\theta=95°$；η^5-C_5H_5，$\theta=88°$[8]。对于一系列$Cp_2Zr(CO)$类型的配合物，取代基的电子效应也可以根据ν(CO)、电化学和计算数据得到证明[9]。

当配合物中其他共配体的键合足够牢固以至于Cp不能以η^5形式配位时，则可形成η^1-Cp结构(如**5.21**)。η^1-Cp基团同时具有长的和短的C—C键，与未配位的二烯结构一致。芳香η^5形式中C═C距离基本是相等的，且取代基朝向金属轻微弯曲。如(η^5-Cp)(η^3-Cp)W$(CO)_2$中所示的三齿-Cp基团则非常少见；η^3-Cp会发生折叠以使未配位的C═C基团可以弯曲远离金属。η^5-Cp基团"滑动"成η^3或者η^1结构的趋势很小。然而，18e琴凳式配合物能发生缔合型的取代反应，说明在反应中Cp的键合形式发生了滑动(式5.31)。





(5.31)

反磁性η^5-Cp配合物在^{1}H NMR谱的3.5～5.5 δ处出现共振信号，这对于芳烯是一个合适的位置。Woodward首次证明了二茂铁可以像苯环一样发生亲电酰基化反应[8]。η^1-Cp基团的α-氢大约出现在～3.5 δ，β-和γ-氢出现在5～7 δ。我们将在第10章了解到η^1-Cp基团可以具有流变性，在这样的结构中金属沿着环快速移动，导致所有质子均等价。

在图5.3所示M—C_5H_5的分子轨道图中，五个碳原子的p轨道形成了C_5H_5的五个分子轨道。图5.3(a)仅显示了节面，而图5.3(b)则显示了一个完整的分子轨道。最重要的轨道重叠是ψ_1与金属的d_{z^2}，ψ_2和ψ_3与金属的d_{xz}和d_{yz}，图5.3(b)明确地显示了这些作用；ψ_4和ψ_5与金属的轨道没有强相互作用，因此Cp基团不是一个非常好的π-电子受体。这一性质再加上阴离子电荷使Cp的配合物具有碱性，有利于金属向其他非Cp配体反馈。

Cp_2M型茂金属配合物的MO示意图(图5.4)需要考虑两个Cp基团。因此我们要根据成对Cp轨道的对称性来考察它们如何与金属轨道相互作用。例如，一对ψ_1轨道，每个环提供一个，见图5.4(b)，组合成对称性为a_{1g}的MO，

148

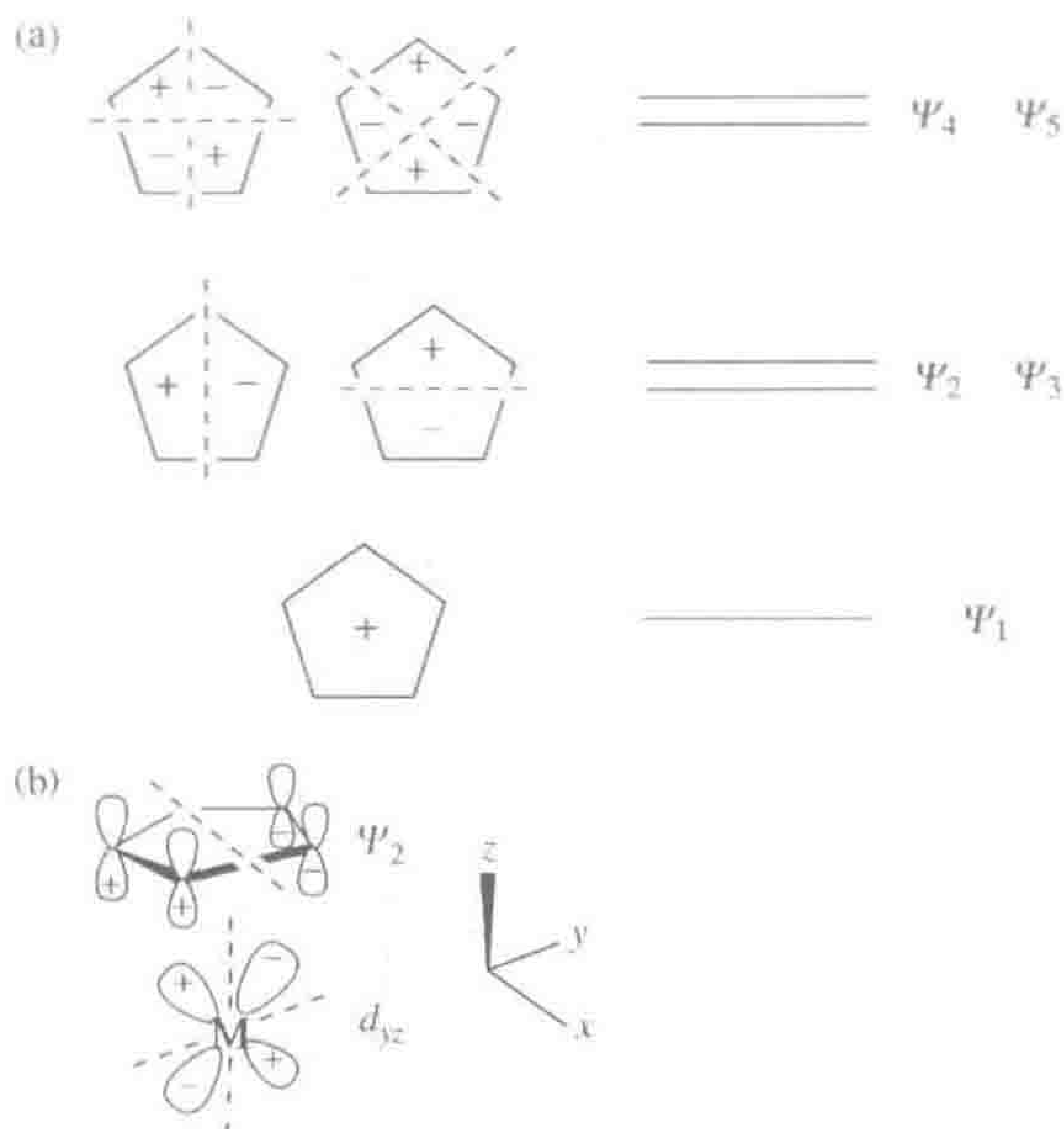


图 5.3 环戊二烯基配体的电子结构及可能的 M—Cp 成键方式之一

149

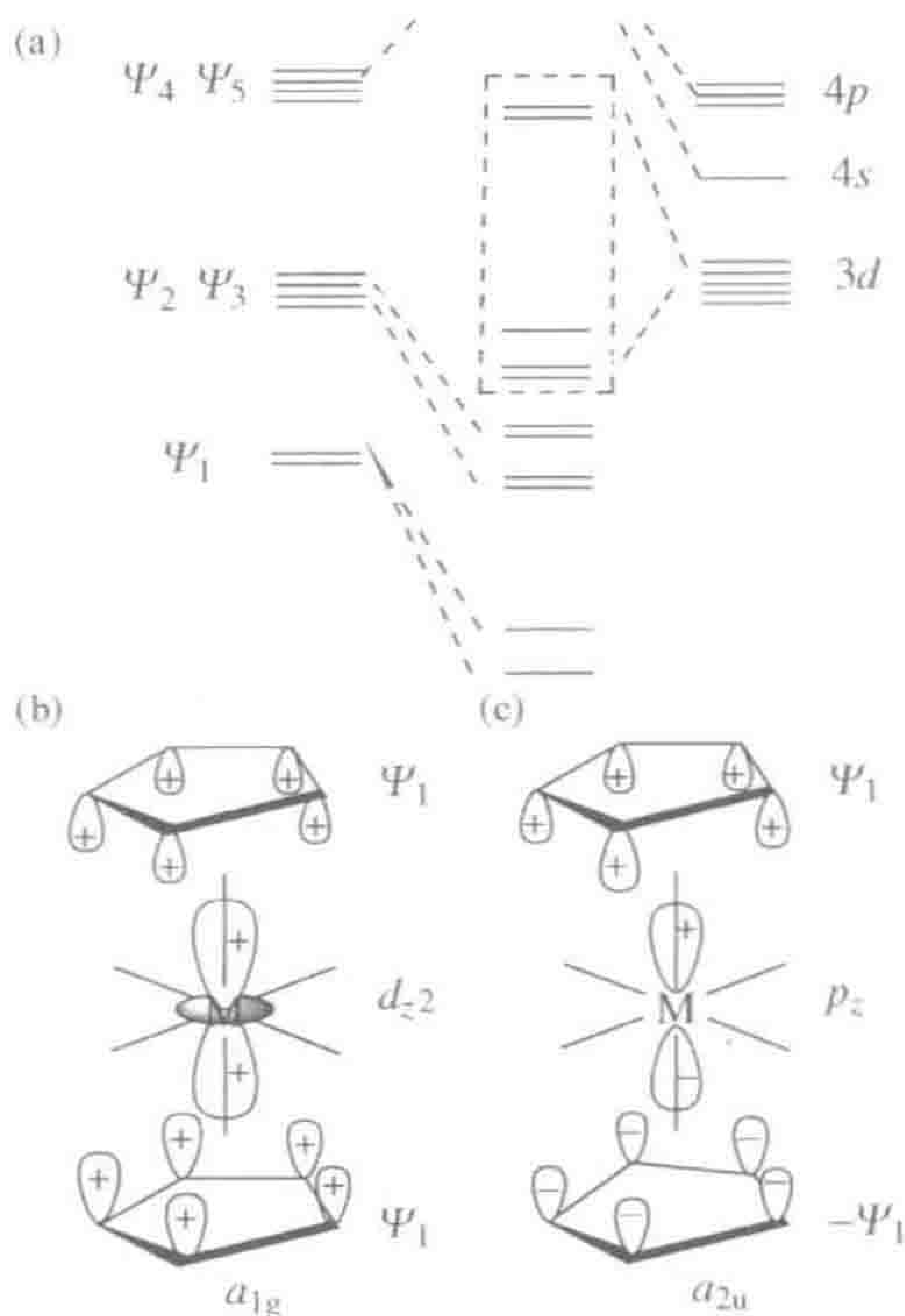


图 5.4 第一过渡系金属分子轨道示意图。(a) 虚框中显示了晶体场分裂模式，略偏离八面体场的排列。由于现在有两个 Cp 基团，轨道的总数以及每个轨道的区别都必须考虑。例如，由 ψ_1 组合成对称性为 a_{1g} 的 $\psi_1+\psi_1'$，与金属 d_{z^2} 轨道作用，如(b)所示；对称性为 a_{2u} 的 $\psi_1-\psi_1'$，与金属 p_z 轨道作用，如(c)所示。为清楚起见，只画出 Cp p 轨道的其中一瓣

可以与对称性也是 a_{1g} 的金属 d_{z^2} 轨道相互作用。两个 ψ_1 轨道的相反组合，具有对称性 a_{2u}，见图 5.4(c)，则与对称性也是 a_{2u} 的金属 p_z 轨道发生相互作用。类似地，ψ_1 和 ψ_3 分别组合成的轨道通过与 d_{xz}、d_{yz}、p_x、p_y 轨道相互作用而得到稳定。尽管对于 Cp_2M 来说具体情况更为复杂，但键合模式保留了电子由 L→M 的直接给予以及 M→L 的电子反馈，如我们在 $M(CO)_6$ 中所见；此外 d 轨道的分裂模式也类似于八面体场中"二上三下"的模式，如图 5.4(a)中虚框所标记。在本例中如果选择不同的轴，如图 5.4(c)，轨道的符号(如 d_{xz}、d_{yz})也将不同于它们原来使用的编号，但这只是一个定义上的问题。

150

以二茂铁自身为例，所有成键和非键轨道都被完全填充，留下反键轨道未被填充，这使得第 8 族的茂金属配合物在这个系列中最稳定。MCp_2 单元极其稳定，以至于许多第一过渡系的茂金属配合物均采用相同的结构，甚至导致生成顺磁性的非 18e 配合物(图 5.5)。第 9 族和第 10 族的茂金属配合物在反键轨道上有 1 个或 2 个电子；这使得 $CoCp_2$ 和 $NiCp_2$ 是顺磁性的且比二茂铁要活泼得多。19e 的 $CoCp_2$ 还具有一个 18e 的阳离子形式，即$[Cp_2Co]^+$。二茂铬和二茂钒的电子数少于 18e，正如图 5.5 所预测的那样，也是顺磁性的。以离子性为主的 $MnCp_2$ 化学性质非常活泼，这是因为高自旋的 d^5 Mn 离子没有提供晶体场稳定作用。然而，采用更强场的配体 C_5Me_5，通常用 Cp^* 表示，则可以获得稳定得多的低自旋 $MnCp^*_2$。

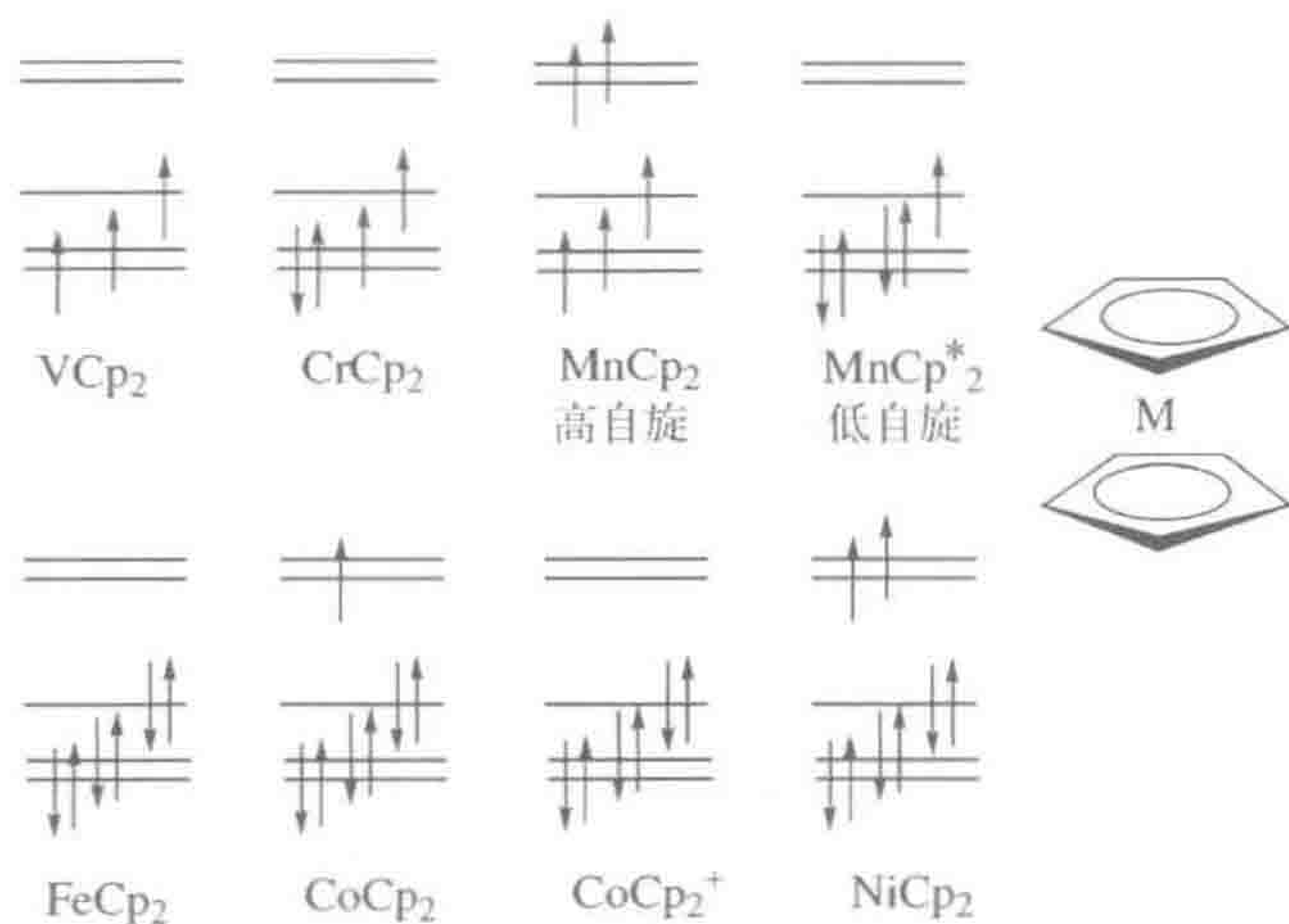


图 5.5 部分茂金属配合物的 d 轨道填充情况。

5.4.1 弯曲型茂金属配合物

151

第 4 族元素以及第 5～7 族较重元素的茂金属配合物最多能键合三个额外的配体，这种情况下配合物结构中的 Cp 基团如图 5.6 所示向后弯曲。这种弯曲导致 d、s 和 p 轨道的混杂，如 **5.22** 所示的三个杂化轨道指向茂金属的开

放面而朝向其他配体。在二茂铁中这些轨道均被填充，但其中一个轨道仍可以被质子化而得到弯曲型的 Cp_2FeH^+。Cp_2Re 片段是 17e 的，因此需要一个 1e 配体才能得到稳定的 18e 配合物，如 Cp_2ReCl。Cp_2Mo 和 Cp_2W 片段为 16e，可以键合两个 1e 配体或者一个 2e 配体以达到 18e 结构，如 Cp_2MH_2 或者 $Cp_2M(CO)$。在 Cp_2MH_2 中，三个可用轨道中仅两个被占用，在两个氢配体之间留下一对孤对电子，可以被质子化得到水溶性的阳离子 $[Cp_2MH_3]^+$。这对孤对电子也可以用于反馈以稳定存在的任何不饱和配体，如在 $[Cp_2M(C_2H_4)Me]^+$ 中的情况。第 5 族金属的 Cp_2M 片段有 15e，因此可以键合三个 X 配体（如 Cp_2NbCl_3）。

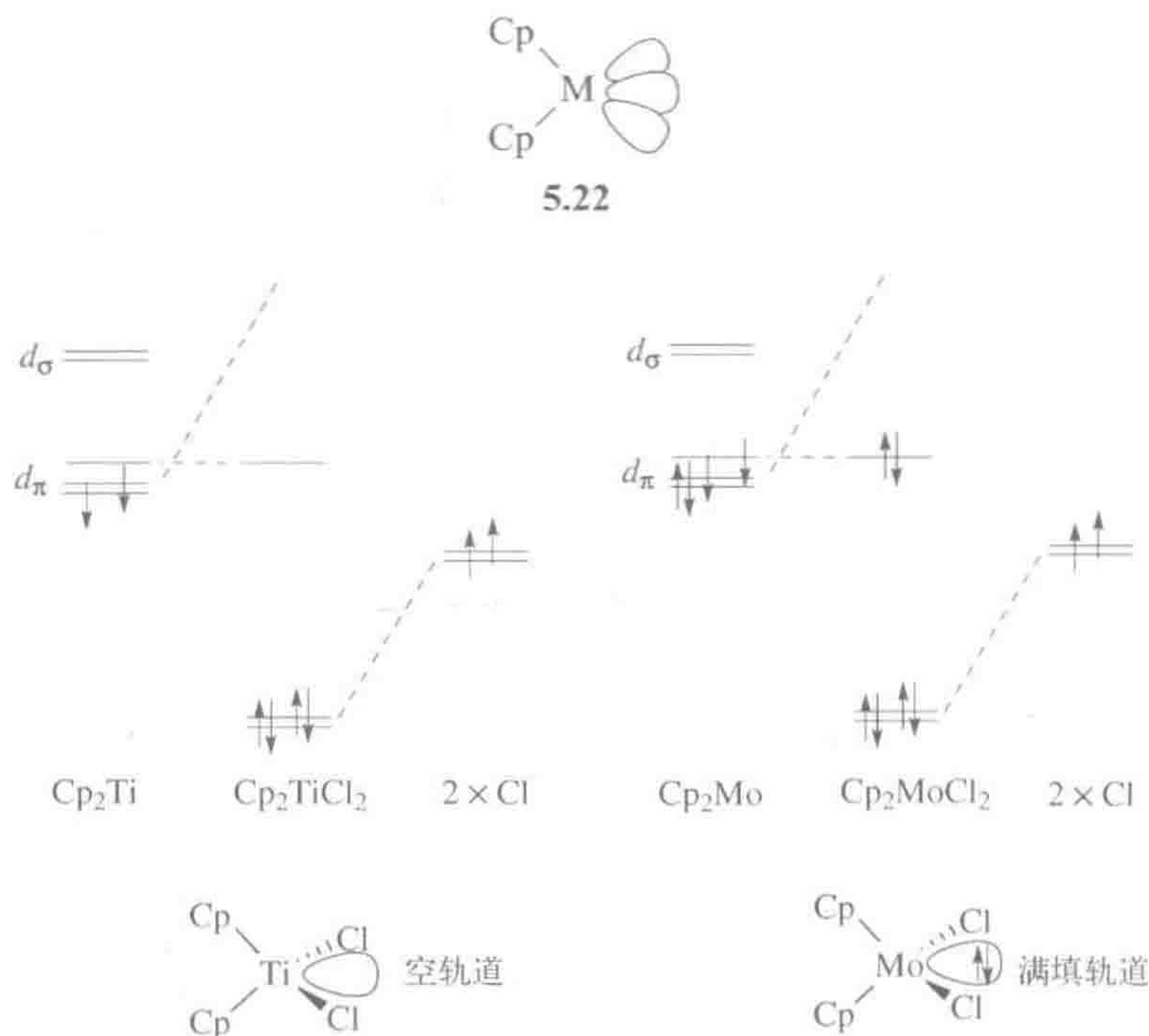


图 5.6 弯曲型茂金属配合物。d^2 Cp_2Ti 片段可键合两个氯原子得到茂金属二氯化物 Cp_2TiCl_2，其中唯一的非键轨道是空的，位于如图所示的两个 Cl 配体之间；这一空轨道使最终配合物成为硬的 16e 物种。d^4 Cp_2Mo 片段也可键合两个氯原子得到茂金属二氯化物 Cp_2MoCl_2，其唯一的非键轨道是充满的且位置如前所示；这一满填轨道可以用于反馈，使最终配合物成为软的 18e 物种

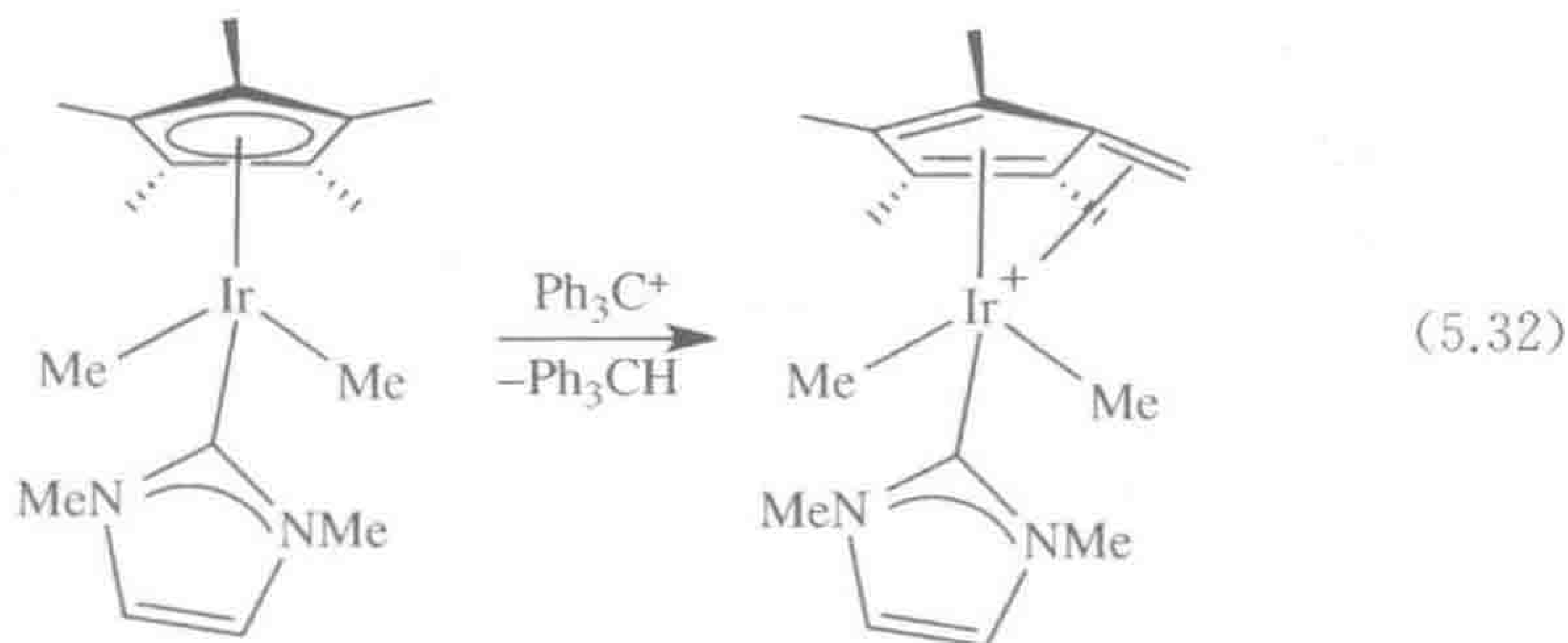
152

对于第 4 族金属，最高允许氧化态为 M(Ⅳ)意味着 14e Cp_2M 片段仅可以键合两个 X 配体，使最终配合物 Cp_2MX_2 成为缺电子的 16e 物种。这在 Cp_2TiCl_2 中留下一个空轨道，而不是像 18e Cp_2MoCl_2 中的一样是一个填满的轨道，这也解释了为什么第 4 族和第 6 族茂金属配合物的化学存在如此显著的区别。第 4 族茂金属配合物作为硬 Lewis 酸倾向于和 π-碱配体如—OR 键

合，其 O 原子孤对电子可以通过 π-给电子作用提供给金属的空轨道；但是第 6 族茂金属配合物作为软碱，倾向于键合 π-电子受体，如乙烯，金属剩下的满填非键轨道可用于向配体反馈。

图 5.6 的轨道模型与图 2.2 中讨论的情况是一致的。因为 Cp_2MX_2 的实际 *CN* 数($a+b$)是 8(Cp_2MX_2 是 MX_4L_4 体系)，因此我们预计有(9－8)个即 1 个非键轨道，如图 5.6 所示。

Cp*(η^5-C_5Me_5)，是 Cp 最重要的变种，不仅是更强场的配体，而且有更多的电子可以释放，体积更大，并得到更多可溶的衍生物。和 Cp 相比，Cp* 可以稳定更大范围的金属有机配合物。这也反映出通过引入立体位阻而使不稳定化合物得以稳定这一通用策略。Cp* 可以发生一些 Cp 不具有的反应，例如，通过从 Cp* 的甲基上夺取 H^- 来获得富烯配合物(式 5.32)[10]。Cp 和 Cp* 的一些其他区别将在 11.1 节和 15.4 节中讨论。



(5.32)

5.4.2　合成

环戊二烯基配合物的合成按照式 5.33～式 5.38 所示的通用方法进行。TlCp 是一种空气稳定的试剂，能用于从金属卤化物合成许多 Cp 配合物，但由于 Tl 具有毒性，近年来通常避免使用这类试剂。

(1) 利用 Cp^- 源合成：



$$FeCl_2 \xrightarrow{NaCp} FeCp_2 \tag{5.33}$$



$$MoCl_5 \xrightarrow[-100℃ \sim 25℃]{NaCp,\ NaBH_4} Cp_2MoH_2 \tag{5.34}$$

(2) 利用 Cp^+ 源合成：

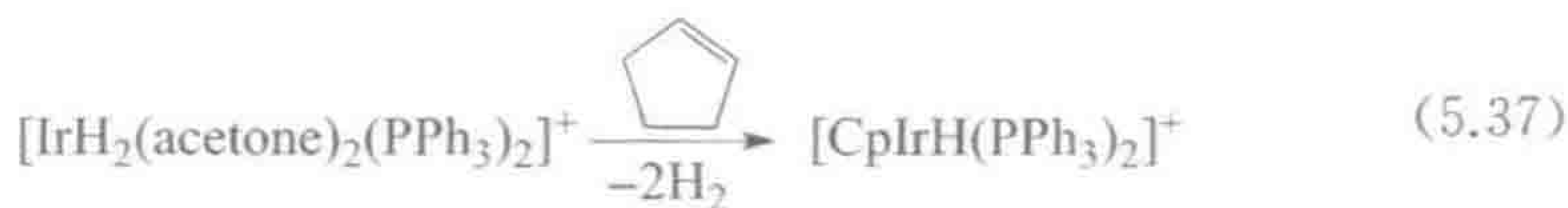


$$[CpFe(CO)_2]^- \xrightarrow{C_5H_5Br} [CpFe(CO)_2(\eta^1-Cp)] \xrightarrow[-CO]{\triangle} FeCp_2 \tag{5.35}$$

(3) 利用二烯或相应碳氢化合物合成：

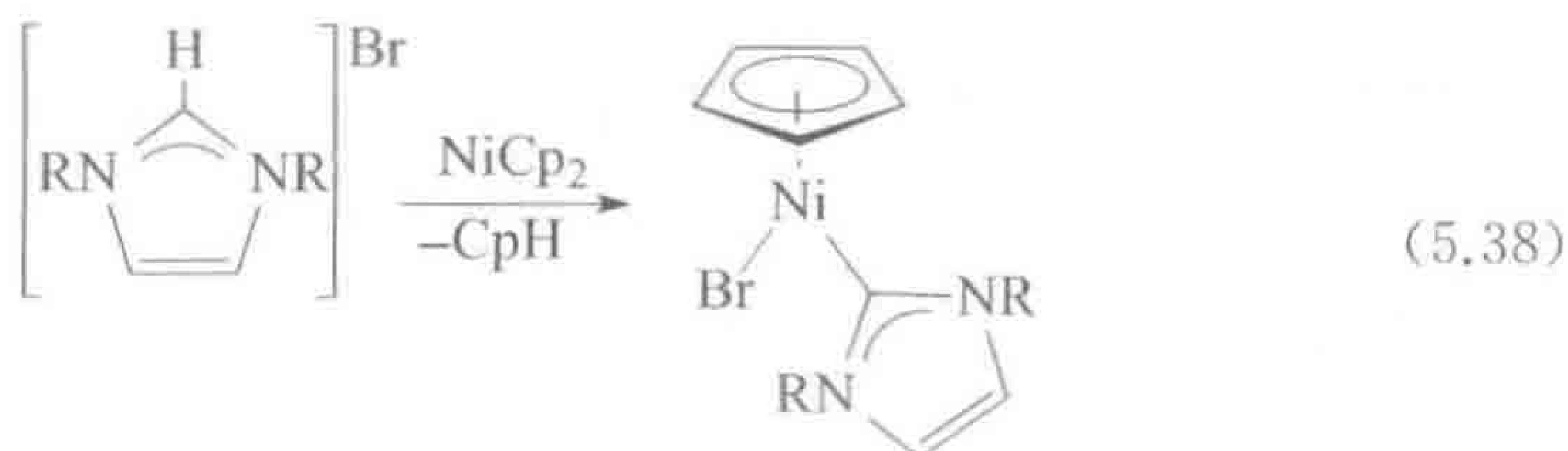


$$MeRe(CO)_5 \xrightarrow{C_5Me_5H} Cp^*Re(CO)_3 \tag{5.36}$$



(5.37)

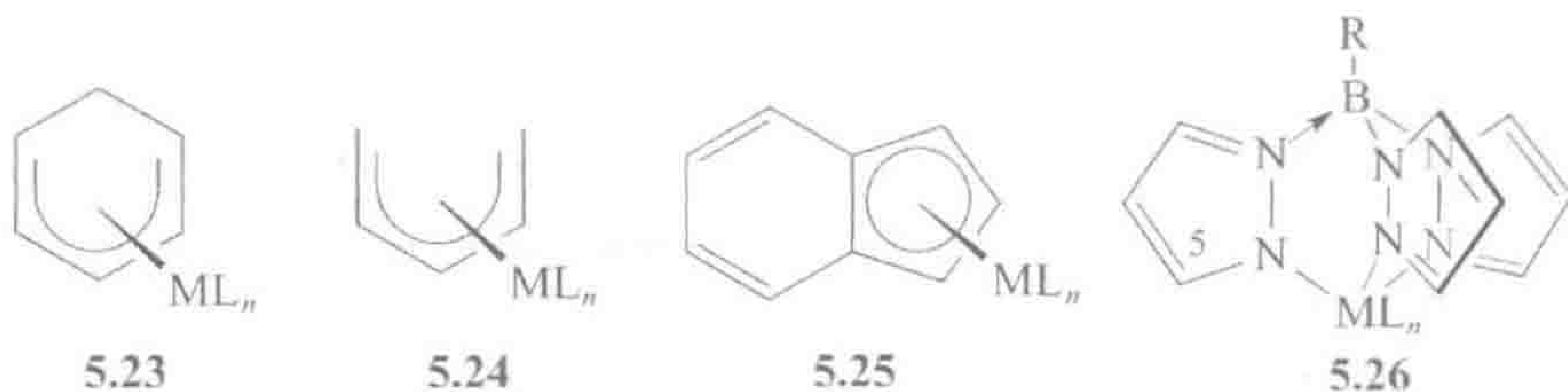
顺磁性茂金属如 20e $NiCp_2$ 的高反应活性如式 5.38 所示，其中 $NiCp_2$ 的一个 Cp^- 使咪唑鎓盐离子的 C2 氢去质子化得到 NHC 配合物。



(5.38)

5.4.3 Cp 类似物

两个比较接近的 L_2X 类似物是环己二烯 **5.23** 和戊二烯 **5.24**。在 **5.23** 中，环上未配合的 CH_2 亚甲基单元从配体平面向外弯曲 30°～40°。非环状的戊二烯很容易在 η^1、η^3 和 η^5 结构之间来回穿梭变化。



5.23 **5.24** **5.25** **5.26**

茚基(**5.25**)是比 Cp 更好的 π-电子受体。例如，$[(\eta^5-Ind)IrHL_2]^+$ 可以被 NEt_3 脱质子，但是 Cp 类似物即使利用^{t}BuLi 也不能使其脱质子。

三吡唑硼酸盐(**5.26**)，通常用 Tp 表示，是一个有用的三齿面式 N-给电子型"观众"配体。尽管不像之前想象的那么接近，Tp 配合物与 Cp 配合物有些类似。Tp 的配位场强度更低些。例如，不像 Cp_2Fe，Tp_2Fe 是高自旋、顺磁性的。作为一个带负电荷的 L_3 配体，至少从电子数的观点来看 Tp 配体表现得像一个 L_2X 配体。5-位具有取代基的 Tp 配体，位阻很大，仅能允许一个额外的配体与金属键合，基于这种情况常把它看作四面体结构的强制者(tetrahedral enforcers)[11]。

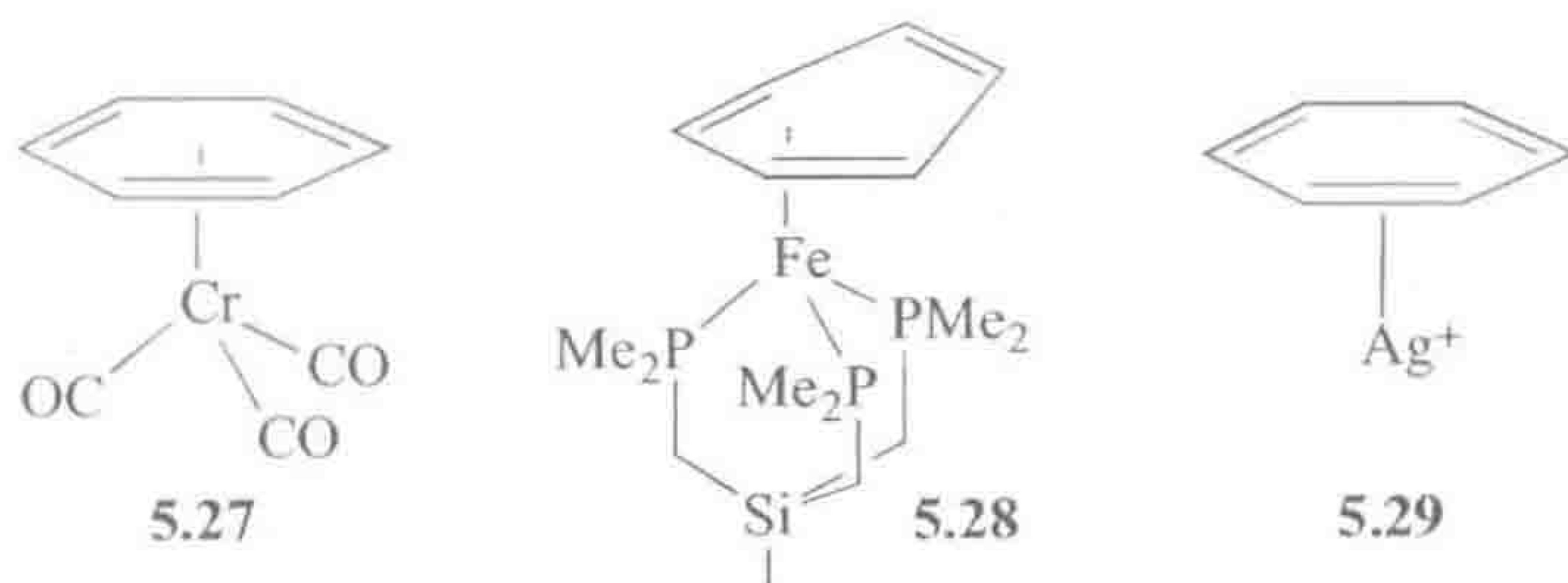
154

5.5 芳烃和其他脂环族配体

$[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$在这一领域占有特殊的地位，因为早在 1955 年 Fischer 和 Hafner 就确认了它的"三明治"结构，而此时同类型的二茂铁结构假设才刚刚被提出不久[12]。从 1918 年起，Hein 陆续合成了许多结构密切相关的化合

物，但在X-射线晶体衍射成为常规技术以前，它们的结构在整个时代一直保持着神秘的色彩[13]。

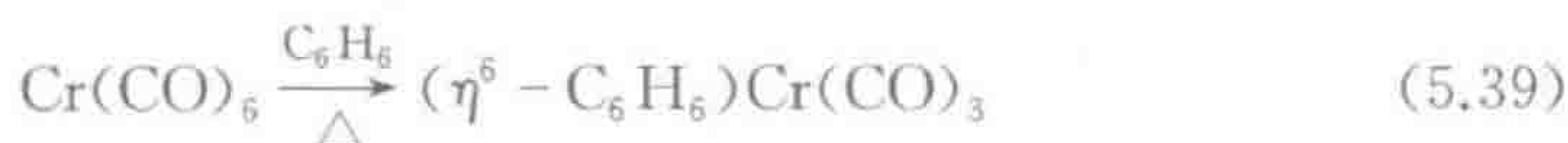
芳烃通常以6e η^6形式键合(**5.27**)，但是η^4(**5.28**)和η^2(**5.29**)的结构也可观察到。η^2或η^6的芳烃是平面的，但是η^4的芳环却是明显折叠的。C—C距离通常基本相等，但比起自由芳烃中的要略长些。芳烃比Cp基团活泼得多，也更容易从金属上脱离，所以芳烃在大多数情况下是“演员”配体而不是“观众”配体。



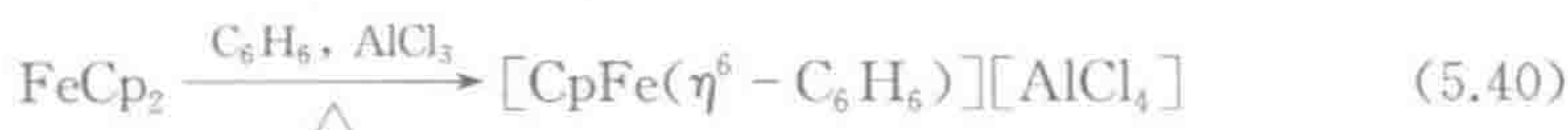
5.5.1 合成

典型的合成方法类似于烯烃配合物：

(1) 利用芳烃与还原态金属配合物反应：

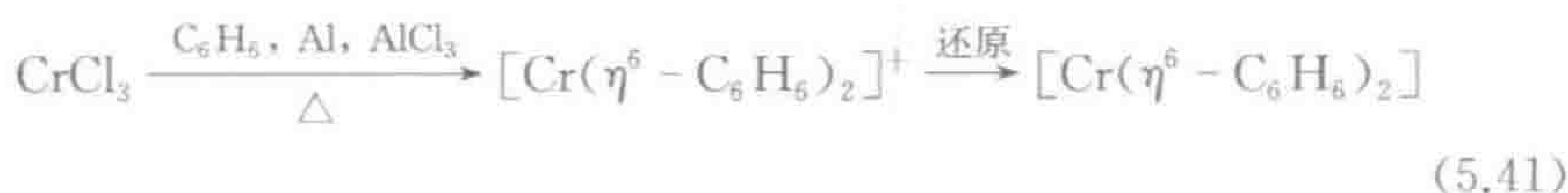


$$Cr(CO)_6 \xrightarrow[\triangle]{C_6H_6} (\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3 \tag{5.39}$$



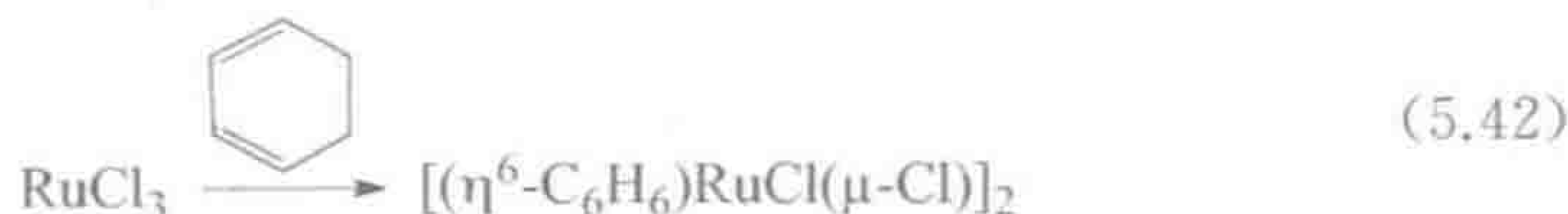
$$FeCp_2 \xrightarrow[\triangle]{C_6H_6,\ AlCl_3} [CpFe(\eta^6-C_6H_6)][AlCl_4] \tag{5.40}$$

(2) 从芳烃、金属盐和还原性试剂合成：



$$CrCl_3 \xrightarrow[\triangle]{C_6H_5,\ Al,\ AlCl_3} [Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]^+ \xrightarrow{还原} [Cr(\eta^6-C_6H_6)_2] \tag{5.41}$$

(3) 从二烯合成：



$$RuCl_3 \longrightarrow [(\eta^6-C_6H_6)RuCl(\mu-Cl)]_2 \tag{5.42}$$

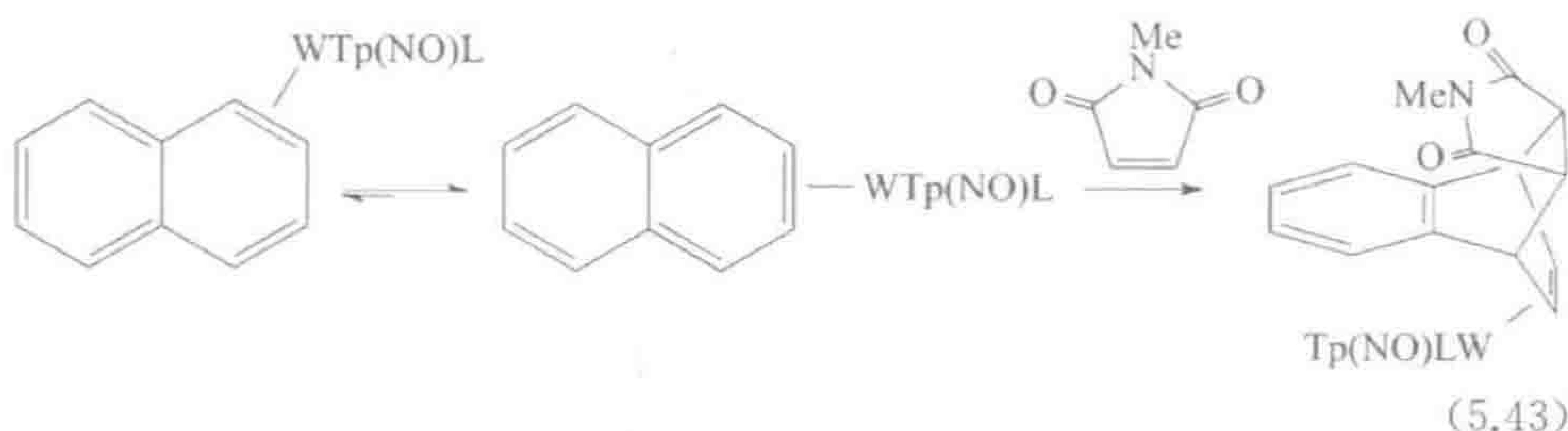
$(C_6H_6)Cr(CO)_3$中芳烃的键合降低了环上的电子密度，使其可以接受亲核进攻。此外，金属还可以促进芳环上和芳环α位(如甲苯的苄基质子)的去质子化，前者是因为环上正电荷的增加，后者是由于产生的负电荷可以离域到金属上，并且通过向CO基团反馈而得以稳定。

5.5.2 其他芳烃配体

对于萘，η^6键合仍然是常见的，但形成η^4键合的趋势有所增加，因为这种

情况允许未配位的环仍具有完整的芳香性。如果一个环与另一个环的取代基不同,那么由于金属与不同的环键合而形成的异构体,称为"齿合异构体"(haptomer),其结构中金属经常在两个位点之间互换[14]。

TpW(NO)(PMe_3)可以得到萘的 η^2 配合物,结构中更稳定的 1,2 -键合形式与 2,3 -键合形式存在平衡,具有类似醌二甲烷的性质,可以发生 Diels-Alder 反应,如式 5.43 所示[15]。



(5.43)

对于富勒烯系列,图 5.7 显示了椭球型分子 C_{70} 是如何与 Vaska 配合物键合的。由于没能得到适合单晶衍射的自由 C_{70} 的晶体,所以该配合物的单晶结构确定了先前根据自由 C_{70} 的 NMR 谱所推测的椭球型结构。在富勒烯中,六元环之间的结合点似乎最活泼,这也是金属键合之处。当与烯烃或炔烃成键时,在平面 Vaska 配合物中总是 Cl 和 CO 基团向后弯曲成顺式;可能由于大体积基团 C_{70} 的立体排斥,本例中 PPh_3 基团向后弯曲。图 5.7 是研究报道中常见的一种立体图。尝试一下,眼睛放松凝视该图,两个眼睛各自形成的图像能合并在一起而得到分子的三维图像。质谱方面的证据表明小的 C_{28} 富勒烯能与 Ti^{4+} 键合,其计算机模拟结构如图 5.8 所示;并预测 Ti 在笼状结构中处于偏离中心的位置[16]。

156

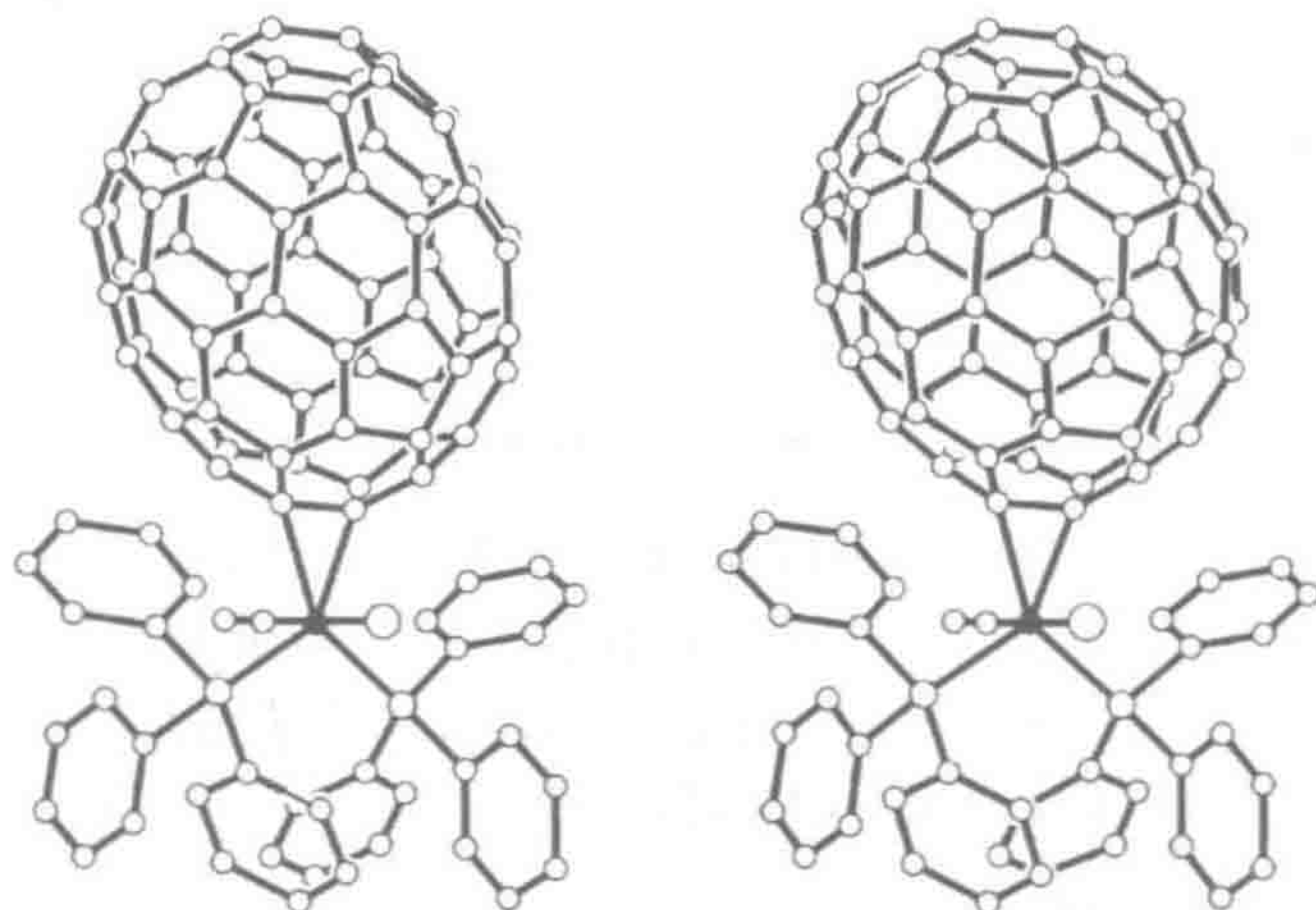


图 5.7　(η^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)$_2$的立体结构图。来源:Balch et al, 1991 [20]。引用已得到美国化学会许可

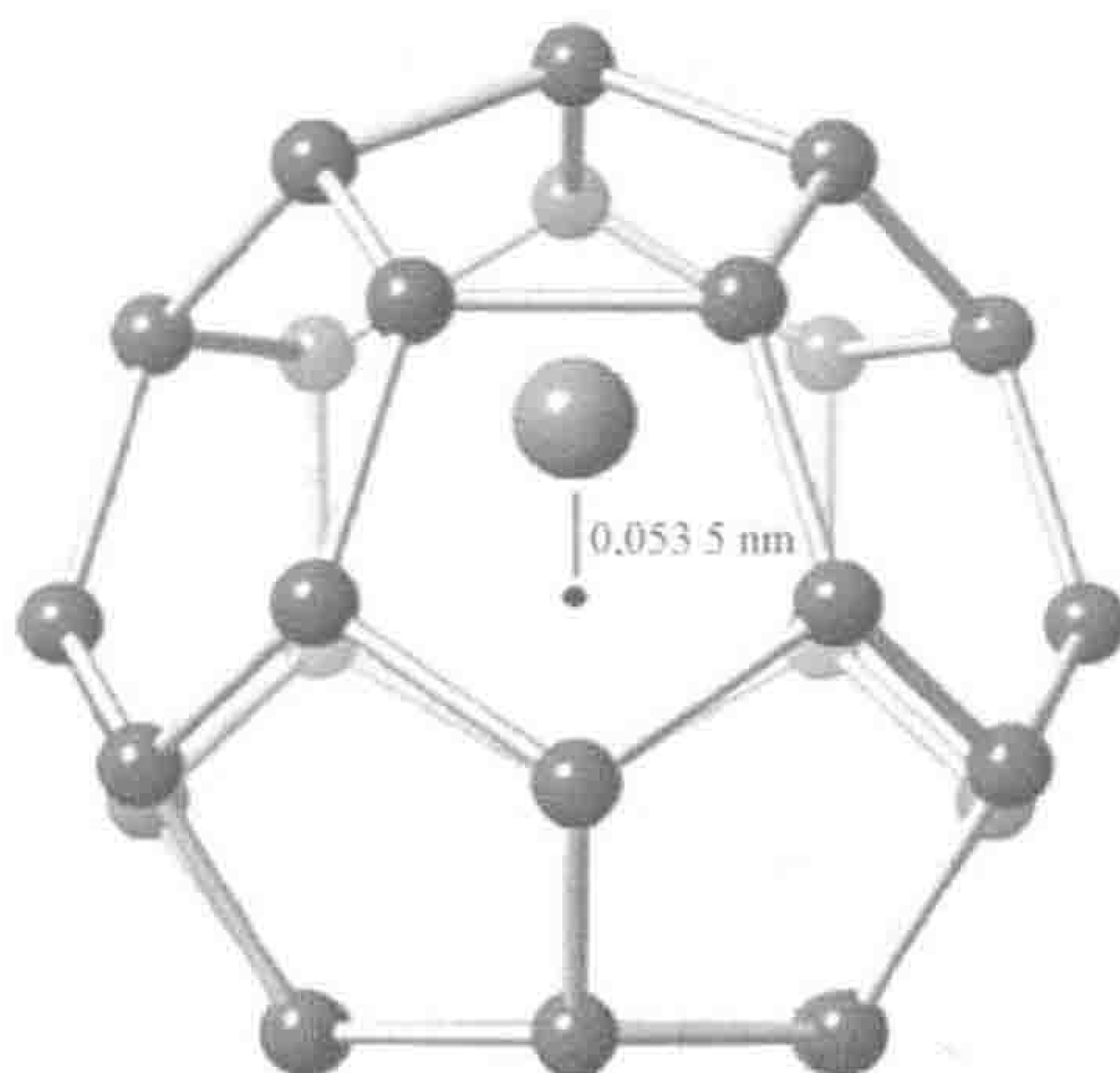
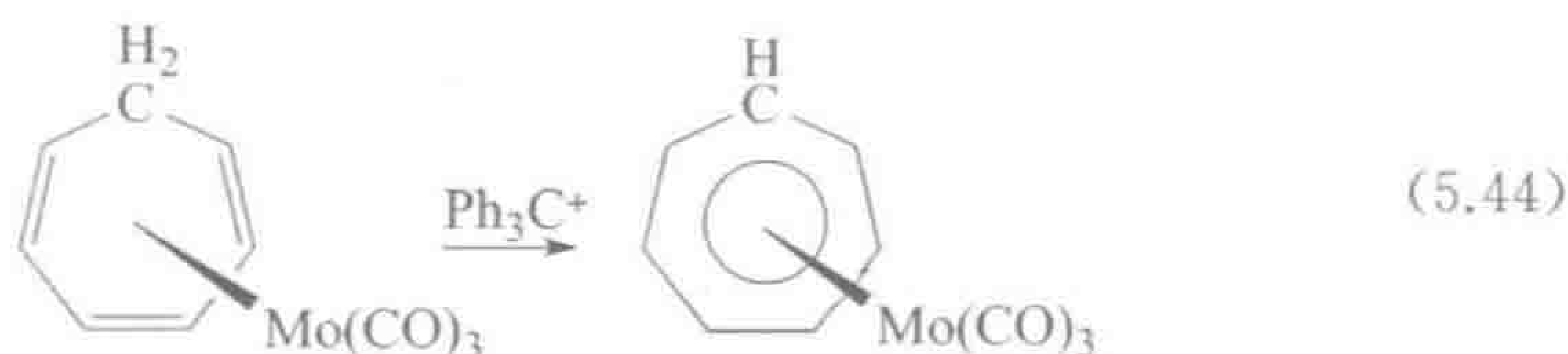


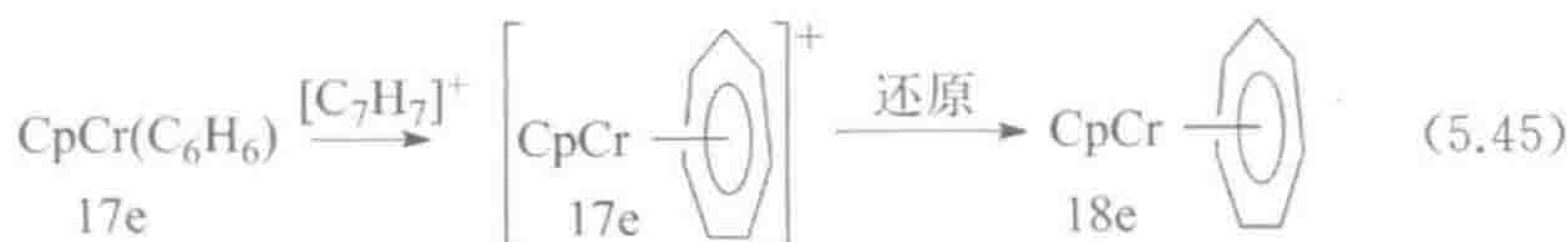
图 5.8　气相中形成的 TiC_{28} 假想结构图，通过计算机模拟预测 Ti 偏离 C_{28} 笼中心位置，向一个 C_5 环靠近。来源：Dunk et al, 2012 [16]。引用已得到美国化学会许可

5.5.3　η^7 配体

η^7-环庚三烯配体，如在 $CpTa(\eta^7-C_7H_7)$ 中，是一个平面的环，其 C—C 距离都相等[8]。C—H 键仍朝向金属倾斜 6° 以增加 C 的 p 轨道与 Ta 的重叠。因为配体可以被看成是 $C_7H_7^+$ 或者 $C_7H_7^{3-}$，配合物存在氧化态的不确定性，这里由于 $C_7H_7^-$ 是反芳香性的而被排除在外。对于 $CpTa(\eta^7-C_7H_7)$ 中的环庚三烯配体，L_2X_3 三阴离子形式似乎最适合，其使 Ta 成为 Ta(Ⅳ)。常见的合成方法是利用 Ph_3C^+（式 5.44）或者 Et_3O^+ 从 η^6-环庚三烯配合物中攫取一个 H^-，这里 Et_3O^+ 是首选的试剂，因为副产物 Et_2O 和 EtH 都是易挥发的。稳定并具有芳香性的$[C_7H_7]BF_4$ 盐在合成上也很有用处（式 5.45）。



(5.44)

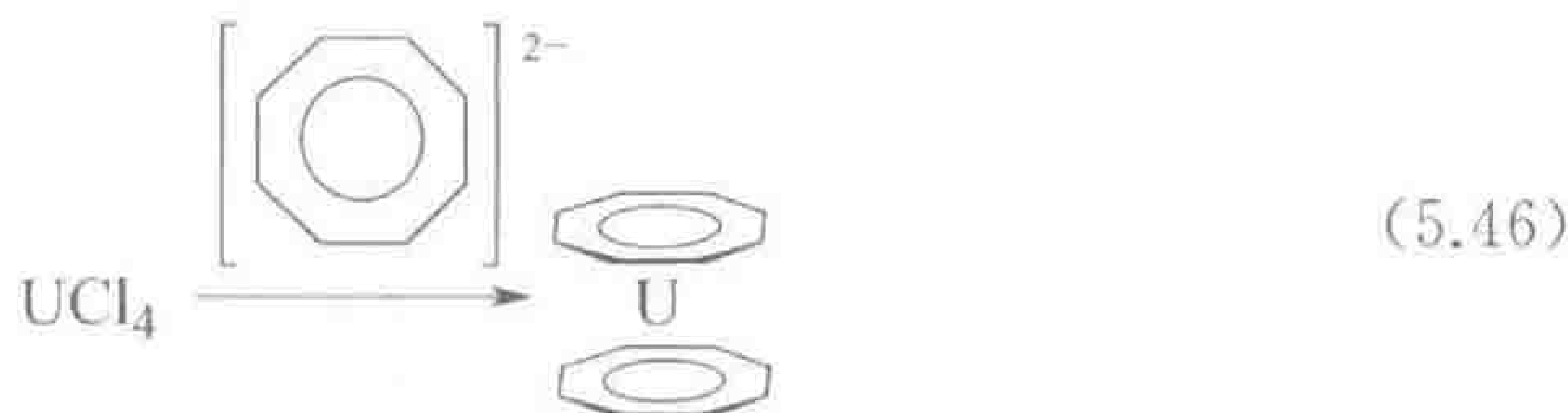


(5.45)

5.5.4　η^8 配体

反芳香性的 8π 电子、非平面碳氢化合物 η^8-环辛四烯（cot），能作为被

还原的芳香性 10π 电子 cot^{2-} (L_2X_2) 与金属形成配合物，经典的例子是 $U^{IV}(cot)_2$。

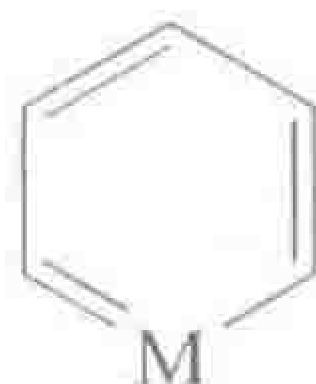


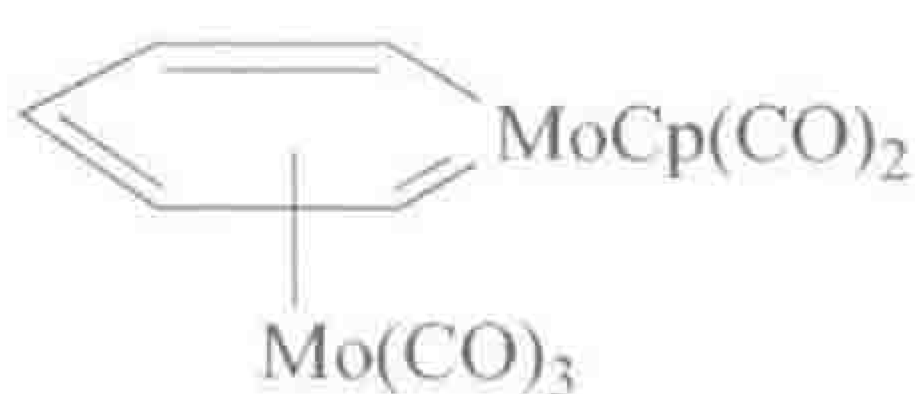
(5.46)

需要更多电子才能达到 18e 结构的前过渡金属也可以得到 η^8-C_8H_8配合物，如[(η^8-C_8H_8)Ti^{IV}(=N^tBu)][17]。

5.6 等瓣置换和金属环化物

一个分子片段的化学性质主要取决于前线轨道的对称性和电子占据情况。所以有些组成上看似完全不同的片段，其前线轨道可能非常相似。Hoffmann 称这类片段是"等瓣的"(isolobal)(13.2 节)，这已被证实是个很有用的概念[18]。例如，$Fe(CO)_4$ 和 CH_2 是等瓣的，因为它们都有一个空的 LUMO 轨道和一个填满的 HOMO 轨道且相互间轨道对称性相当，因此可以形成许多类似的化合物，如$(H)_2Fe(CO)_4$和 CH_4 或者 $Fe(CO)_5$ 和 CH_2=C=O。等瓣概念有助于理解金属杂苯(**5.30**)，在该结构中我们用与 CH 等瓣的金属片段取代苯中的一个 CH 单元(如 **5.31**)[19]。金属杂苯具有平面的 MC_5 环结构，其 CC 键长并不像对非芳香性金属杂环己三烯所设想的那样发生交替变化。这类环的芳香性程度仍在讨论中，但可以观察到芳烃的反应性，如硝化和溴化。

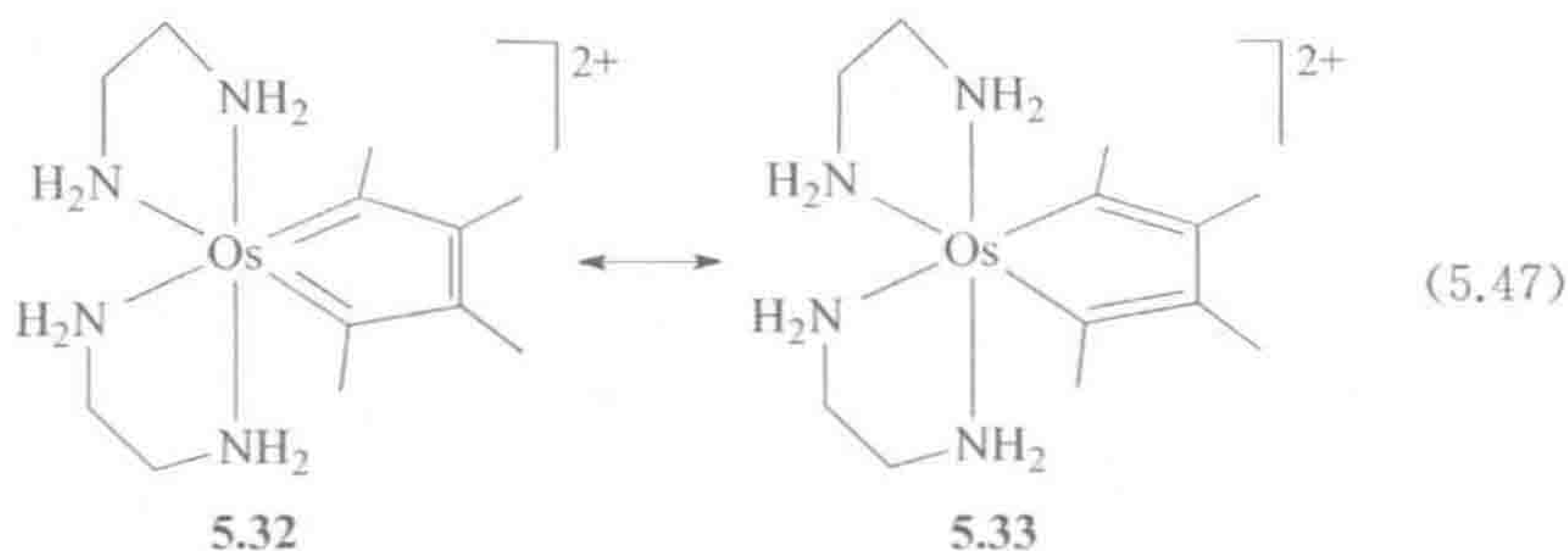




5.30 **5.31**

与金属杂苯相关的是金属咯(metallole)，其结构中用金属片段取代杂芳烯吡咯的 NH。对于具有强反馈能力的金属，式 5.47 中的金属咯具有双卡宾性质。X-射线晶体结构表明该配合物确实具有双卡宾结构 **5.32**，而不是常见的金属咯结构 **5.33**。**5.32** 中的碳环是一个 4e 配体，而 **5.33** 中的是一个 2e 配体，因此 **5.32** 到 **5.33** 的转换仅在金属能接受 2e 的情况下才可能发生。在离子模型中，两个配体均是 4e 配体，但在 **5.32** 中金属被看成 d^6 Os(Ⅱ)，而在 **5.33**中是 d^4 Os(Ⅳ)；在两种模型中，**5.32** 均是 18e 的配合物，而 **5.33** 是 16e 的配合物。

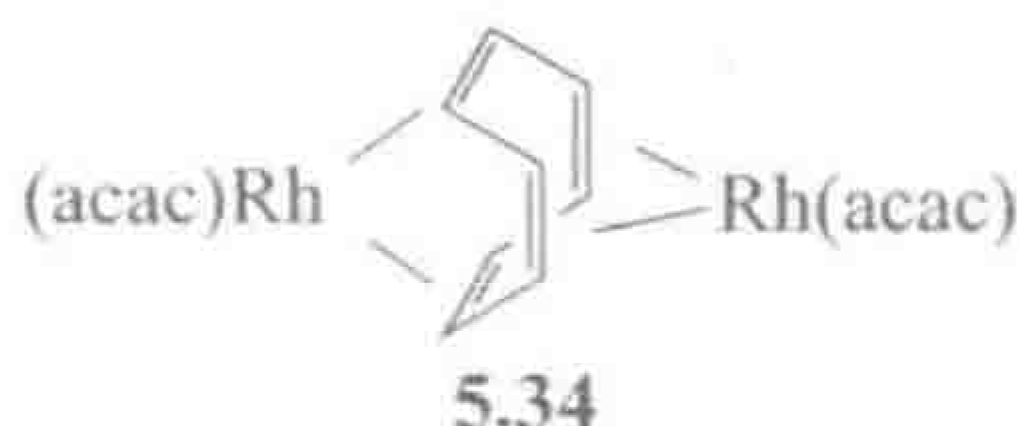
159



5.7 多烯和多烯基配合物的稳定性

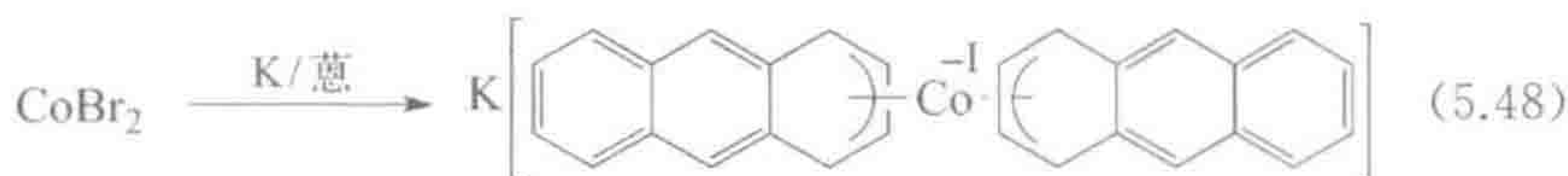
配位的多烯 L_n 比配位的多烯基 L_nX 更容易解离，因为自由多烯通常是稳定的物种，而多烯基却必须以自由基或者阴离子的形式解离，这两种形式都没有中性的多烯稳定。π-反馈最强和最富电子的金属片段通常与多烯和多烯基键合得最紧密。例如，强 π-碱性金属片段的丁二烯配合物中丁二烯配体比弱 π-碱性金属中的更具有 LX_2 特性，因此更不像自由配体，也更不易解离。吸电子取代基能促进反馈，故可以大幅度增加配合物的稳定性，如在 5.1 节所了解的 C_2F_4。相反，不能反馈的 d^0 金属，如 Ti(Ⅳ)和 Nb(Ⅴ)，通常与 L_nX 配体如 Cp 结合(如 Cp_2NbCl_3 或者[$Ti(\eta^3-C_3H_5)_4$])，而很少能与 L_n 配体如 CO、C_2H_4 和 C_6H_6 等结合。

在周期表 d 区每向右移一步，相似的 ML_n 片段得到 1 个电子。这使得较大的多烯如 cot 在不超过 18e 的前提下与金属的键合更难。铀因为含有 f 轨道，不受 18e 规则限制，可以接受两个[η^8-cot]$^{2-}$ 配体形成二茂铀型配合物 $U(\eta^8-C_8H_8)_2$。因为两个[η^8-cot]$^{2-}$ 配体带来 20e，没有任何 d 区元素可以形成相同的配合物。我们所知 Ti 可以与一个 $\eta^8-C_8H_8$ 键合，Cr 可以与 $\eta^6-C_8H_8$ 键合，而在 $\mu-\eta^4-C_8H_8$ 乙酰丙酮配合物 **5.34** 中，Rh 从 cot 接受的电子数不会多于 4e。



尽管这个问题对于 η^5-Cp 和 $\eta^6-C_6H_6$ 配合物来说不是很严重，但周期表右边金属相应配合物的稳定性却显著降低，如它们的 Pd 和 Pt 配合物。从左到右直到第 11 族，η^4-丁二烯和 η^3-烯丙基配合物的稳定性似乎受金属的影响不大。多烯配合物的稳定性在金属是低氧化状态时也会增加。在式 5.48 中，Co(－Ⅰ)的反馈非常强，使 η^4-蒽配体表现出明显的 LX_2 烯二基特性。

160



- L_nX 配体如 Cp 与类似的 L_n 配体如苯相比，倾向于与金属形成更强的键。
- 增强对 π-键合配体(5.1 节～5.3 节)的反馈将削弱配体内的键，降低配体接受亲核进攻的倾向。

参考文献

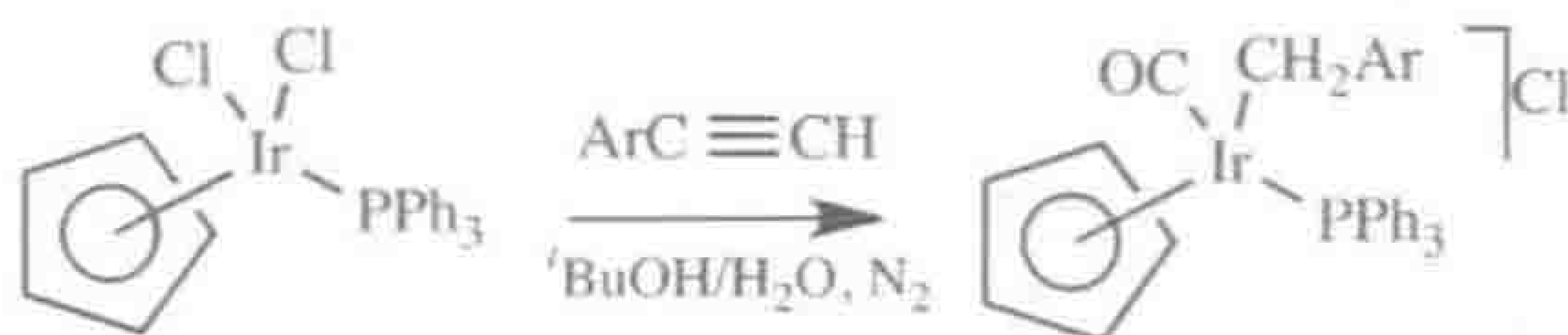
1. D. M. P. Mingos, *J. Organometal. Chem.*, **635**, 1, 2001.
2. J. M. Praetorius, D. P. Allen, R. Y. Wang, J. D. Webb, F. Grein, P. Kennepohl, and C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3724, 2008.
3. H. Nuss, N. Claiser, S. Pillet, N. Lugan, E. Despagnet-Ayoub, M. Etienne, and C. Lecomte, *Dalton Trans.*, **41**, 6598, 2012.
4. C. -M. Che, C. -M. Ho, and J. -S. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2145, 2007.
5. B. M. Trost, *Acct. Chem. Res.*, **35**, 695, 2002.
6. T. Tran, C. Chow, A. C. Zimmerman, M. E. Thibault, W. S. McNeil, and P. Legzdins, *Organometallics*, **30**, 738, 2011.
7. P. Laszlo and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 123, 2000; H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6052, 2012.
8. A. Glöckner, H. Bauer, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, and M. D. Walter, *Dalton Trans.*, **41**, 6614, 2012.
9. C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G. Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M. Lyall, J. C. Green, and J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9525, 2002.
10. J. M. Meredith, K. I. Goldberg, W. Kaminsky, and D. Michael Heinekey, *Organometallics*, **31**, 8459, 2012.
11. A. Kunishita, T. L. Gianetti, and J. Arnold, *Organometallics*, **31**, 372, 2012.
12. E. O. Fischer and R. Jira, *J. Organomet. Chem.*, **637**, 7, 2001.
13. D. Seyferth, *Organometallics*, **21**, 1520 and 2800, 2002.
14. T. A. Albright, S. Oldenhof, O. A. Oloba, R. Padillab, and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.*, **47**, 9039, 2011.
15. L. Strausberg, M. Li, D. P. Harrison, W. H. Myers, M. Sabat, and W. D. Harman, *Organometallics*, 2013.
16. P. W. Dunk, N. K. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, H. Shinohara, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, and H. W. Kroto, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9380, 2012.
17. S. C. Dunn, N. Hazari, N. M. Jones, A. G. Moody, A. J. Blake, A. R. Cowley, J. C. Green, and P. Mountford, *Chem. Eur. J.*, **11**, 2111, 2005.
18. H. G. Raubenheimer and H. Schmidbaur, *Organometallics*, **31**, 2507, 2012 and reference cited.

161

19. G. R. Clark, P. M. Johns, W. R. Roper, T. Sohnel, and L. J. Wright, *Organometallics*, **30**, 129, 2011.
20. A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, and S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8953, 1991.

思 考 题

5.1 为下列转化提出一个合理的机理，并说明你将如何加以验证。



5.2 尽管 $L_nMCH_2CH_2ML'_n$ 可以被看作 1,2 -桥联乙烯的配合物，每个碳与不同的金属原子键合，但这种结构类型的例子很少是从乙烯自身合成的。请提出一条通用的不涉及乙烯的合成路径，并解释在不使用晶体衍射的情况下如何知道该配合物具有 1,2 -桥联结构。该合成方法可能会出现什么问题？

5.3 在 PhC≡CPh 和 $Fe_2(CO)_9$ 反应生成的产物中，2,3,4,5 -四苯基环戊二烯酮是其中之一。请假设该产物形成的机理。你认为二烯酮可能会形成金属配合物吗？举出一个具体的例子，并说明如何合成这样的配合物。

5.4 设计一个从 Cp_2MoCl_2 出发合成 $Cp_2Mo(C_2H_4)Me^+$ 的方法。你认为产物中乙烯配体的取向如何？假定烯烃不能自由旋转，怎样说明乙烯配体采取了何种取向？

162

5.5 如果配体 L 具有更强的给电子能力，你认为配合物 $L_nM(\eta^4$-丁二烯)的结构将会发生何种变形？

5.6 依次用$[(C_2H_4)IrCl]_2$和 $P(OMe)_3$处理 1,3 - cod(cod=环辛二烯)，可以将其转变为自由的 1,5 - cod。你认为该反应的机理是什么？与 1,3 - cod 相比，1,5 - cod 是热力学不稳定的(为什么如此?)，是什么提供了重排的驱动力？

5.7 你预计$[PtCl_3$(丙烯)$]^-$有多少种异构体？

5.8 [TpCoCp]是高自旋的(Tp 如结构 **5.26** 所示)。按照图 5.5 写出其 *d* 轨道的填充模式，并预测其未成对电子数(参见 *Chem. Comm.* 2052, 2001)。

5.9 $[IrH_2(H_2O)_2(PPh_3)_2]^+$ 与茚 C_9H_8(**5.35**)反应得到$[(C_9H_{10})Ir(PPh_3)_2]^+$。对其进行加热，该物种发生重排，伴随放出 H_2 得到$[(C_9H_7)IrH(PPh_3)_2]^+$。这两个 Ir 物种中仅第一个可以与配体如 CO 反应取代 C_9H_7。你认为这些配合物具有什么结构？

5.10 从式 5.26 给出的信息，推断 η^3-炔丙基配体贡献的电子数。炔丙基配体中 C—C—C 的键角是 153°。为什么既不同于烯丙基配体的理想值 120°，也不同于简单炔丙基化合物，如 HC≡C—CH₂OH 的 180°？

163

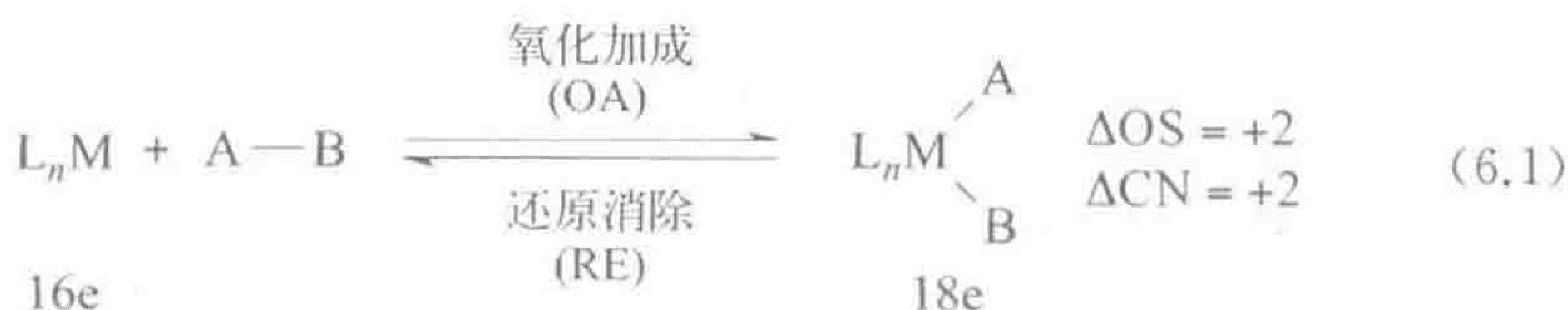
第 6 章 氧化加成与还原消除反应

讨论完配体的类型之后，本章将通过讨论两类在大多数催化循环以及许多合成路线中发挥关键作用的反应，来谈谈反应性的问题。

6.1 引言

在第 4 章中，我们已经知道中性配体如 C_2H_4 或 CO 是怎样通过取代反应进入配位圈的。这里我们来了解阴离子配体对，A 和 B，是如何通过 A—B 的氧化加成反应（Oxidative Addition，OA）进入配位圈的。在氧化加成反应中，A—B 分子例如 H—H 或者 CH_3—I 加成到低价金属 L_nM 上，生成 $L_nM(A)(B)$（式 6.1）。与之同样重要的逆反应称为还原消除反应（Reductive Elimination，RE），是从 $L_nM(A)(B)$ 中释放 A—B 分子。在氧化方向上，A—B 键断裂，生成 M—A 和 M—B 键。由于 A 和 B 都是 X 型配体，故在氧化加成反应中，氧化态、电子数和配位数均增加 2，而在还原消除反应中则正好相反。反应名称中的“氧化”和“还原”就是取自于形式氧化态（OS）的改变。在一个催化循环中，反应物通常通过氧化加成反应与金属结合，而产物则通过还原消除反应解离。

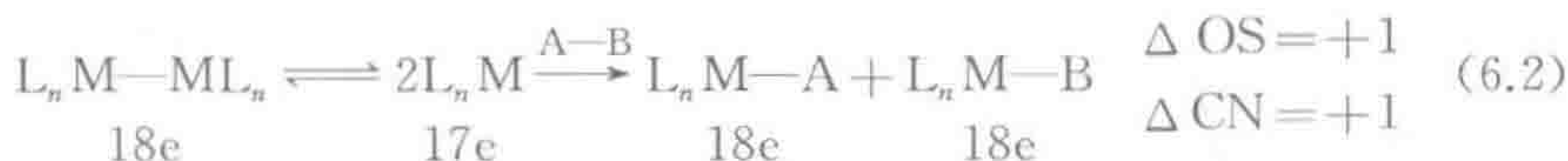
164



氧化加成反应有多种机理，但由于反应中金属价电子数增加 2，故金属总是需要具有一个 2e 的空配位。我们可以从 16e 的配合物出发，或者从可以失去一个配体而空出一个 2e 位点的 18e 配合物出发。金属氧化态的改变意味着要发生式 6.1 所示的反应，配合物必须具有一个增加+2 个单位后仍然稳定的氧化态（还原消除反应则反之）。

第一过渡系的金属典型倾向于氧化态、电子数及配位数的变化为 1。式 6.2 显示了双核氧化加成反应（binuclear oxidative addition）是如何遵循这一模式的。这里，我们从 17e 配合物或者是含有 M—M 键并可以分解成 17e 碎片的 18e 配合物出发。金属必须具有一个增加+1 个单位后仍稳定的氧化态。表 6.1 根据金属的 d^n 电子构型及其在元素周期表中的位置列出了常见的氧化

加成反应类型。不论反应机理如何，均有 2 个电子从金属转移到 A—B σ^*-轨道，同时 A—B σ-成键电子对给予金属。这个过程使得 A—B 键断裂，M—A 和 M—B 键生成。低氧化态金属比较易于发生氧化加成反应，M(Ⅲ)或者更高氧化态的金属则极少发生，除非遇到像 Cl_2 这样的强氧化剂。A—B 键比较弱而 M—A 和 M—B 键较强时，也比较有利于发生氧化加成反应。反过来则适用于还原消除反应，通常高氧化态的金属以及产物 A—B 键较强时有利于反应发生。



$$\underset{18e}{L_nM{-}ML_n} \rightleftharpoons \underset{17e}{2L_nM} \xrightarrow{A-B} \underset{18e}{L_nM{-}A} + \underset{18e}{L_nM{-}B} \quad \begin{array}{l}\Delta\,OS=+1\\ \Delta\,CN=+1\end{array} \tag{6.2}$$

表 6.1　不同 d^n 电子构型金属的常见氧化加成反应

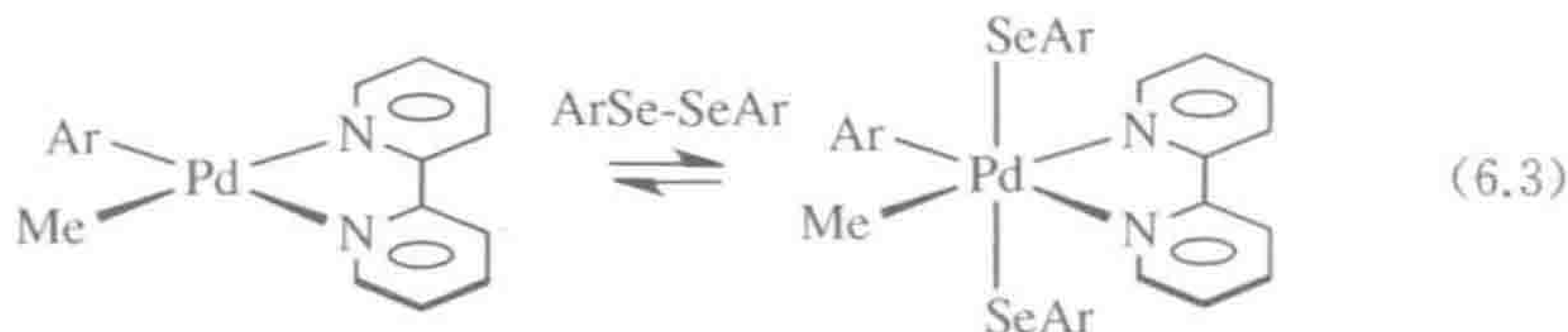
d^n 构型的变化	配位几何构型的变化①	举　例	族　数	备　注
$d^{10}\to d^8$	Lin. $\xrightarrow{X_2}$ Sq. Pl.	Au(Ⅰ)→(Ⅲ)	11	
	Tet. $\xrightarrow{-2L,\ X_2}$ Sq. Pl.	Pt, Pd(0)→(Ⅱ)	10	
$d^8\to d^6$	Sq. Pl. $\xrightarrow{X_2}$ Oct.	M(Ⅱ)→(Ⅳ)	10	M=Pd, Pt
		Rh, Ir(Ⅰ)→(Ⅲ)	9	非常常见
	TBP. $\xrightarrow{-2L,\ X_2}$ Oct.	M(Ⅰ)→(Ⅲ)	9	
		M(0)→(Ⅱ)	8	
$d^7\to d^6$	2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct.	2Co(Ⅱ)→(Ⅲ)	8	双核
	2Oct. $\xrightarrow{-2L,\ X_2}$ 2Oct.	2Co(Ⅱ)→(Ⅲ)	8	双核
$d^6\to d^4$	Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 7-c	Re(Ⅰ)→(Ⅲ)	7	
		M(0)→(Ⅱ)	6	
		V(—Ⅰ)→(Ⅰ)	5	
$d^4\to d^3$	2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct.	2Cr(Ⅱ)→(Ⅲ)	6	双核
	2Oct. $\xrightarrow{-2L,\ X_2}$ 2Oct.	2Cr(Ⅱ)→(Ⅲ)	6	双核
$d^4\to d^2$	Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 8-c	Mo, W(Ⅱ)→(Ⅳ)	6	
$d^2\to d^0$	各种类型	M(Ⅲ)→(Ⅴ)	5	
		M(Ⅱ)→(Ⅳ)	4	

注：常见的还原消除反应见相应的逆反应。

---

① 由于原著中的排版错误，此栏为参考第五版后补充，其中缩写：Lin.=线性；Tet.=四面体；Oct.=八面体；Sq. Pl.=平面四边形；TBP=三角双锥；Sq. Pyr.=四方锥；7-c，8-c 分别为七配位、八配位。

第二和第三过渡系金属其 M—A 和 M—B 键最强，或者对于烷基卤化物而言其 C—Hal 键相对较弱，故易发生氧化加成反应。相反地，烷烃的强 C—H 键促进 $L_nM(R)(H)$ 发生还原消除反应。有时可观察到氧化加成反应和还原消除反应之间存在平衡（式 6.3）。



(6.3)

强给电子共配体 L_n 也有利于发生氧化加成反应，这是因为它们能够稳定氧化后的 $L_nM(A)(B)$ 状态。尽管式 6.1 中金属形式氧化态的变化总是为 +2，但金属上电荷的实际变化远小于此，因为在 $L_nM(A)(B)$ 中 A 和 B 都没有真正的 −1 价电荷。真实电荷的变化主要取决于 A 和 B 的电负性，因此氧化性的顺序为 $H_2 < HCl < Cl_2$。不同物质的氧化性顺序可以通过测定 $IrCl(CO)L_2$ 和 $Ir(A)(B)Cl(CO)L_2$ 在红外光谱中的 $\nu(CO)$ 值变化来获得（表6.2），$\Delta\nu(CO)$ 越大说明在氧化加成反应中金属的氧化程度越高，即金属 M 的正电荷增加越多，使 M—CO 反馈键变弱。

氧化加成反应并不只局限于过渡金属，也许我们最熟悉的氧化加成反应就是 Grignard 试剂的合成（式 6.4）。确实如此，任何具有两个氧化态且二者相隔 2 个单位的元素通常都可以发生氧化加成反应。



$$Me - Br + Mg \longrightarrow Me - Mg - Br \quad (6.4)$$

非常多的 A—B 类试剂可以与金属发生氧化加成反应，包括相对不具反应性的硅烷、H_2，甚至烷烃。氧化加成反应机理多种多样，因此我们需要分别考虑其主要类型。

166

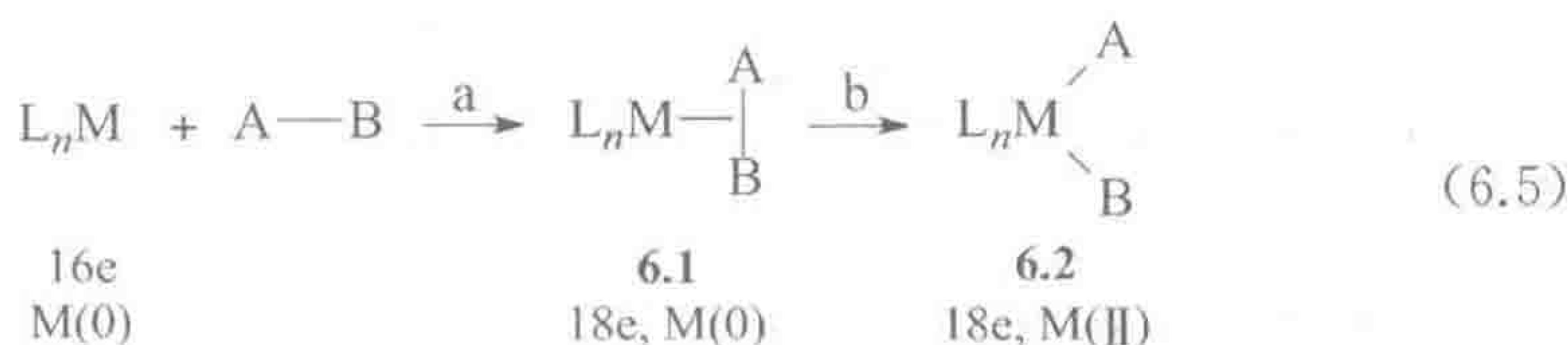
表 6.2　Vaska 配合物发生氧化加成反应时的羰基伸缩振动频率变化

试　剂	$\nu(CO)/cm^{-1}$	$\Delta\nu(CO)/cm^{-1}$
无	1 967	0
O_2	2 015	48
D_2[①]	2 034	67
HCl	2 046	79
MeI	2 047	80
C_2F_4	2 052	85
I_2	2 067	100
Cl_2	2 075	108

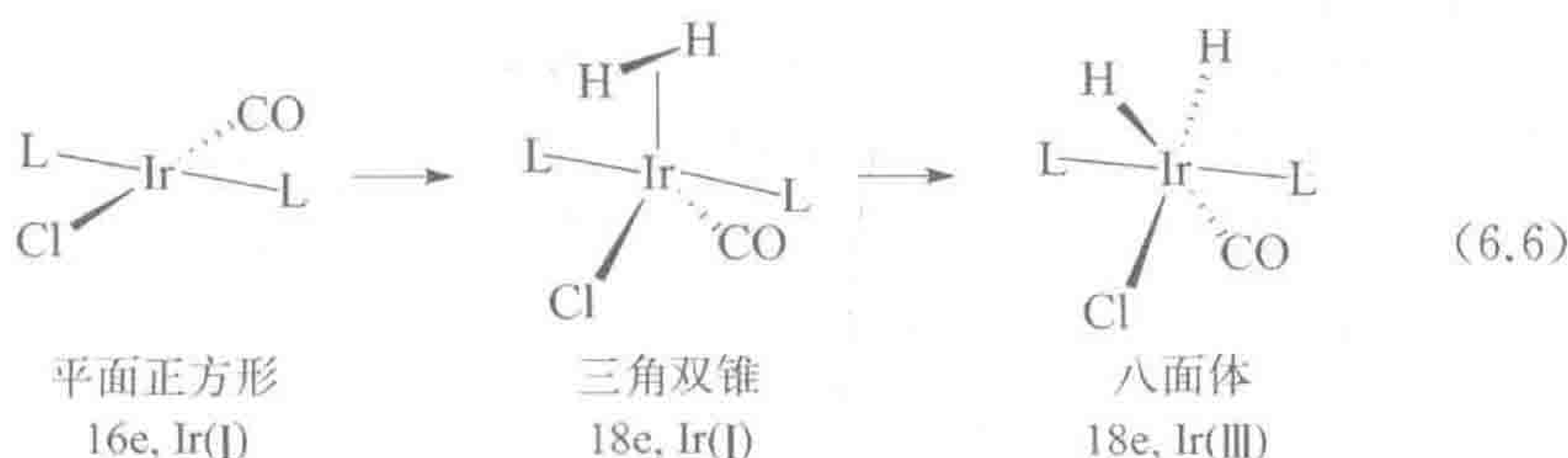
① Ir—H 的伸缩振动频率与 $\nu(CO)$ 接近，与 $\nu(CO)$ 发生偶合，导致 $\nu(CO)$ 位移，而该位移与金属的电子性质变化无关，因此这里使用 D 同位素（见第 10 章）。

6.2　协同加成

协同的三中心氧化加成反应以缔合型取代反应的形式开始，新引入的 A—B 配体首先与金属作用形成 σ-配合物，如果金属对 A—B σ^*-轨道的反馈作用足够强则导致 A—B 键断裂。这一机理适用于非极性试剂，如 H_2、R_3C—H 或者 R_3Si—H（**6.1**：A=H；B=H、C 或 Si）。式 6.5 中在缔合步骤 a 形成 σ-配合物；若该配合物稳定，反应就会在这一步停止。若不稳定，则进行步骤 b，即反应的氧化部分，金属的电子转移到 A—B σ^*-轨道上。该反应最经典的例子来自于爱沙尼亚裔美籍化学家 Lauri Vaska（1925—）所发现的 16e 平面正方形 d^8 构型配合物 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 即 Vaska 配合物的氧化加成反应。式 6.6 中 18e、d^6 八面体结构的二氢化物具有互成顺式的氢配体；反过来，在从二氢化物失去 H_2 的还原消除反应中，发生消除的两个氢配体则需要相互处于顺式。

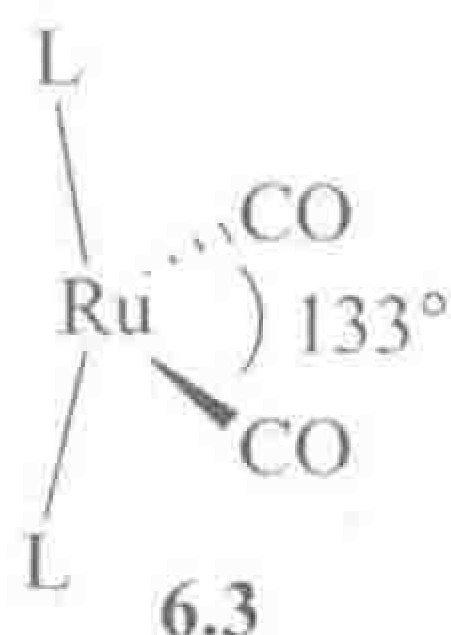


(6.5)



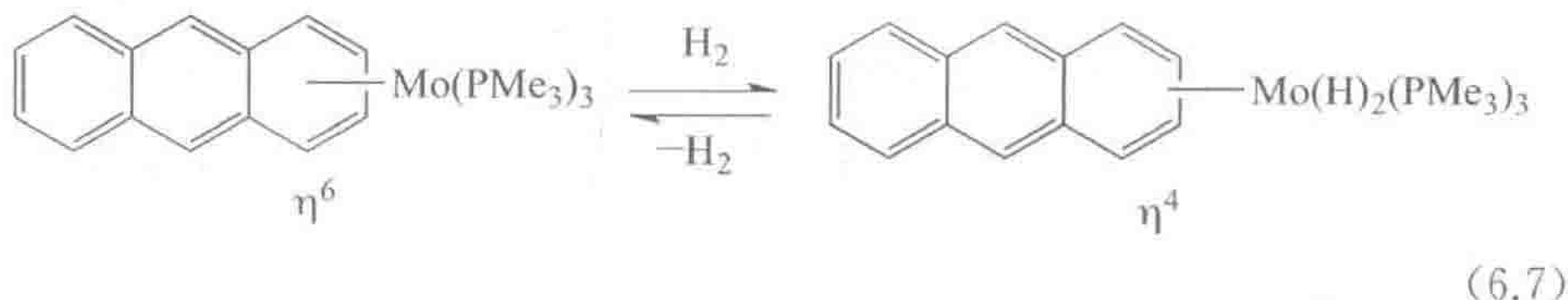
(6.6)

在 H_2 对 Vaska 配合物的氧化加成反应中，最初处于反式的 Cl—Ir—(CO) 配体组在所假设的瞬时 H_2 配合物以及最终产物中都发生折叠而成为顺式（式 6.6）。作为一个强的 π-电子受体，CO 倾向于位于所形成的三角双锥（TBP）瞬态的赤道平面，采取与缔合型取代反应相同的模式。与强 π-给电子金属相连的两个互为反位的强 π-受电子配体发生折叠变形的倾向性很大，使得通常认为应采取平面正方形构型的 d^8 ML_4，甚至在没有第五个配体存在时，仍向 TBP 结构扭曲变形，如 **6.3** 所示［L = $P(^tBu)_2Me$］[1]。扭曲变形使相关 d 轨道的能量上升从而增强了金属的 π-给电子能力，同时也避免了 CO 配体相互处于反式（见 2.6 节，反位厌恶）。



6.3

18e 配合物可以通过失去一个配体得到发生氧化加成反应所需要的 2e 空配位，如$[Ir(CO)_3L_2]^+$与 H_2 发生氧化加成反应得到$[Ir(H)_2(CO)_2L_2]^+$时，就需要先失去一个 CO。式 6.7 显示了芳烃如何由 η^6 向 η^4 滑动以允许发生 H_2 的氧化加成反应：



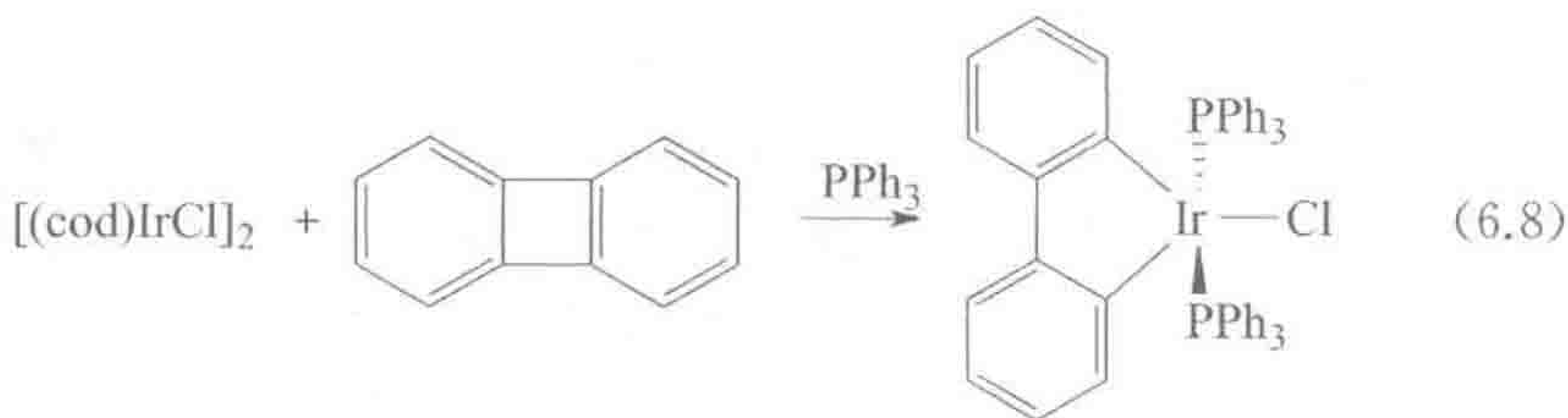
(6.7)

这类反应通常是二级的，且活化熵值为负值($\Delta S^{\neq} \sim -20$ eu)，这与该反应具有像 **6.1** 一样的有序过渡态一致。溶剂的极性对反应几乎没有影响，但供电子配体可以促进该反应。

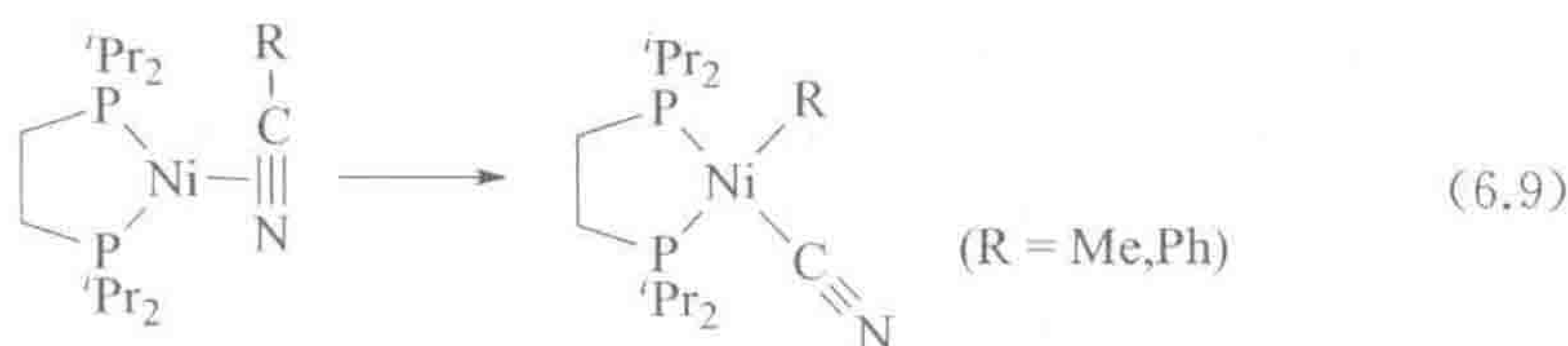
抓氢配合物，即 C—H 键的 σ-配合物，可以被理解成处于氧化加成反应 C—H+M→C—M—H 的途中、但在不同位置处被阻止的结构。C—H 键通过将 H 原子指向金属而得以靠近，然后 C—H 键围绕 H 原子旋转使 C 原子从侧面更接近金属原子，随后 C—H 键发生断裂。与机理预测的一样，加成反应中碳的立体化学保持不变。尽管 H—H 键和碳氢化合物的 C—H 键都很强，但因为能在产物中形成更强的 M—H 和 M—C 键，它们也很容易氧化加成到金属上。

168

C—C 键的氧化加成反应很罕见，但式 6.8 显示了一个由环张力驱动的该类反应，并在高反位效应联苯的影响下得到一个不同寻常的 16e Ir(Ⅲ)产物。对于 R—CN 来说，由于能形成很强的 M—CN 键，其 C—C 键的氧化加成反应也是有利的(式 6.9)[2]。

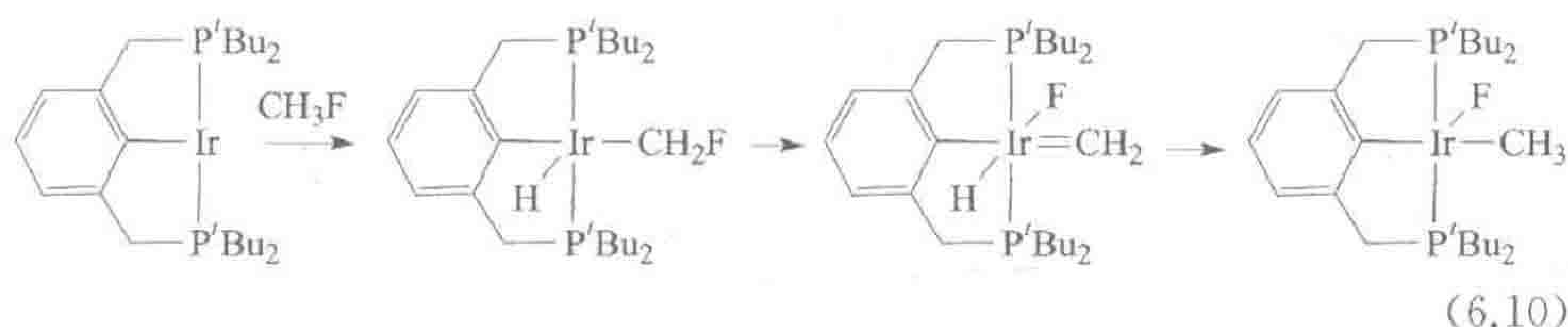


(6.8)



(6.9)

芳基卤化物也能经过协同机理进行反应。例如，$[Pd(P\{Ar\}_3)_2]$与 Ar′Br 以该机理进行反应（Ar=o－tolyl；Ar′=^{t}BuC$_6$H$_4$）。此反应需要先失去 PAr_3 得到高反应性的 1－配位中间体 $Pd(PAr_3)$，然后再发生反应生成最终产物 $[(PAr_3)(Ar')Pd(\mu-Br)]_2$[3]。对于反应性更好的 ArI 化合物，不需要先解离 L 就可以与 $L_2Pd(0)$ 直接进行氧化加成反应[4]。在如下例子中，CH_3F 表观上发生了 C—F 键的氧化加成反应，实际上最初先发生 C—H 键的氧化加成，随后经由瞬时的亚甲基配合物重排成最终产物[5]。



(6.10)

6.3　S_N2 路径

在氧化加成反应中，亲核性金属的一对电子转移到 A—B σ^*-轨道上，从而使 A—B 键断裂、金属发生氧化。在极性底物如烷基卤化物所采取的 S_N2 反应历程中（式 6.11），L_nM^N（N 为氧化态）的金属电子对直接在碳原子处进攻 R—X σ^*－轨道，因为 σ^*－轨道在电负性较小的碳原子处最大，得到 $[L_nM^{(N+2)}(A)(B)]$①。

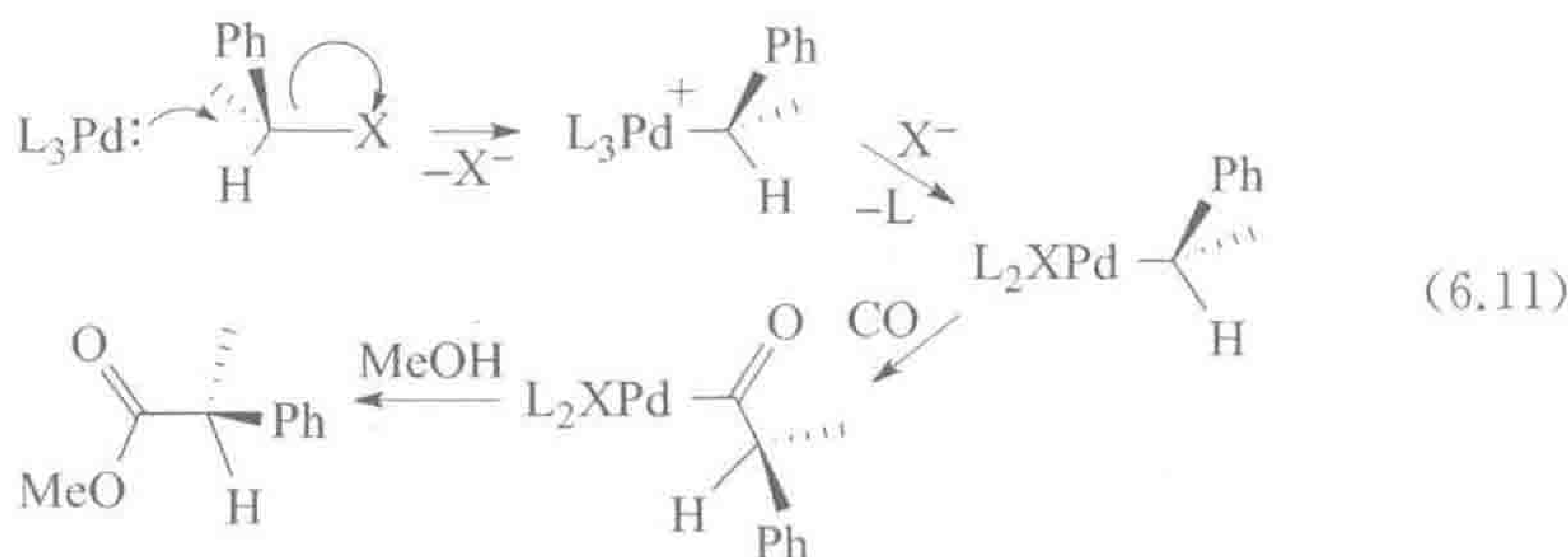
S_N2 机理常见于甲基、烯丙基、酰基以及苄基的卤化物的加成，如它们对 Vaska 配合物的加成。与协同机理一样，S_N2 反应是二级反应，但由于极性溶剂可以稳定极性的过渡态，因此能促进该类反应，反应的活化熵为负值（$\Delta S^{\neq}=-40\sim-50$ eu）。这与有序的极性过渡态相符，类似于有机的 S_N2 反应。具有合适取代基的卤化物发生反应时碳原子构型发生翻转。式 6.11② 显示了确定氧化加成产物中碳原子立体化学的方法，即先由羰基化反应生成金属酰基化合物，然后发生甲醇解反应得到酯。在这两个反应过程中，碳构型保持不变，终产物酯的构型可以通过测定旋光度来确定。R 和 X 基团在产物中可以呈顺式也可以呈反式，这与所预期第一步形成的离子对发生重新组合的

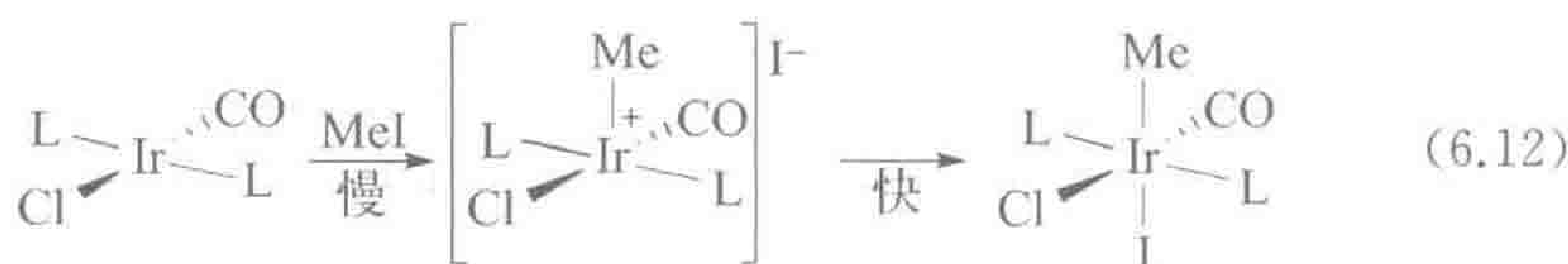
169

① 译者注：根据上下文，为$[L_nM^{(N+2)}(R)(X)]$更合适。

② 译者注：原著有误，式 6.11 中，最后两个结合了 X 配体的 Pd 配合物上应无正电荷。

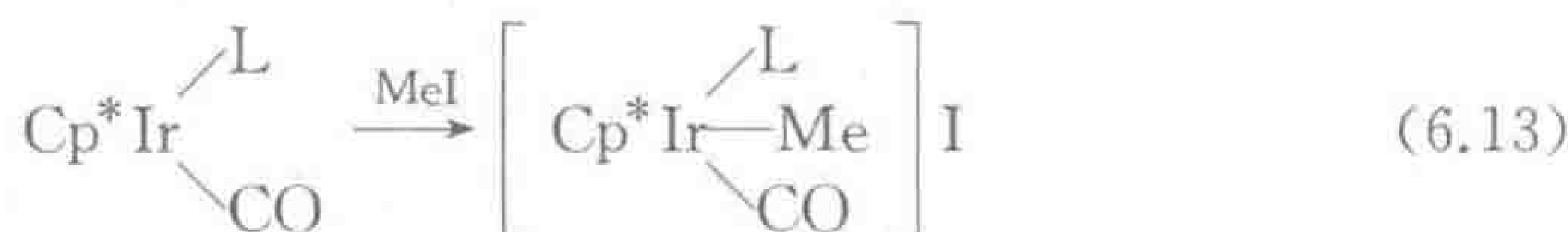
结果一致。式 6.12 中产物是反式的，这是因为高反位效应的 Me 基团倾向于处于 16e 四方锥中间体空轨道的反位，类似于处于高反位效应配体反位的解离型取代反应(见 4.4 节)。





式 6.12 所示的两步反应中，第一步氧化态增加了 2，但因 Me^+ 是 0e 试剂，电子数没有变化；第二步，因为 I^- 是一个 2e 试剂，故电子数增加了 2，但氧化态没有变化。只有这两步结合起来才构成完整的氧化加成反应。对于 18e 配合物，第一步反应的进行不需要离去一分子配体，只有第二步才需要一个 2e 空配位。在某些情况下，第一步的产物可以稳定存在，不再离去一分子配体来接受卤负离子，如式 6.13 所示。这种情况有时也被含糊地称为氧化加成反应，但最好把它看成对金属的亲电加成(见 8.5 节)

170



金属的亲核性越强，发生 S_N2 加成的活性越高，如下所示以一些 Ni(0)配合物的反应活性为例加以说明(R=烷基；Ar=芳基)：



$$Ni(PR_3)_4 > Ni(PAr_3)_4 > Ni(PR_3)_2(\text{烯烃}) > Ni(PAr_3)_2(\text{烯烃}) > Ni(cod)_2$$

碳原子上的位阻会使反应减慢，因此反应活性顺序如下：



$$MeI > EtI > {}^iPrI$$

对于这一机理，碳原子上具有易离去的 X 基团会促进反应，因此得到如下反应活性顺序：

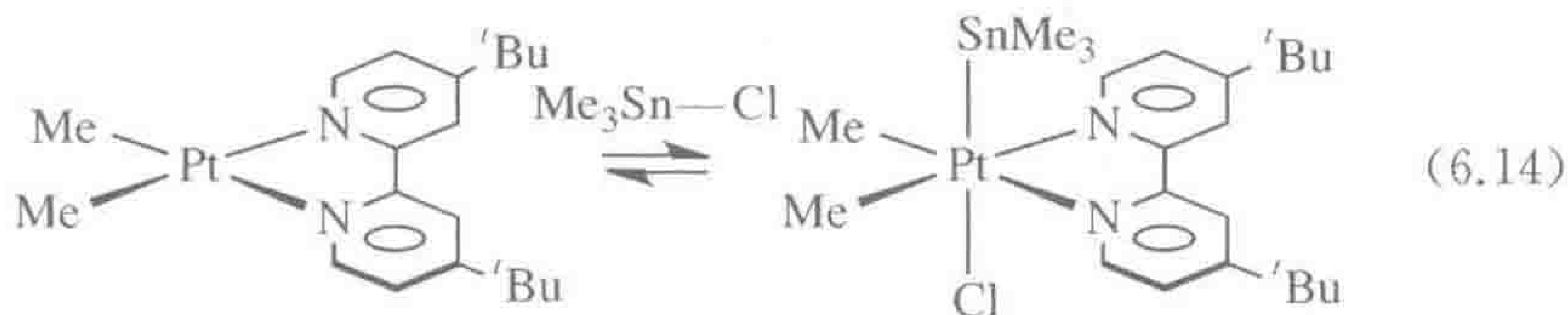


$$ROSO_2(p\text{-tolyl}) > RI > RBr > RCl$$

卤离子可以增加金属的亲核性，因此对 S_N2 氧化加成起到了有力的促进作用，如碘离子在 MeI 对 $RhI(CO)(PPh_3)_2$ 氧化加成生成 $Rh(Me)I_2(CO)$

$(PPh_3)_2$的反应中就起到了促进作用。碘离子首先取代了金属上的 PPh_3得到中间体$[RhI_2(CO)(PPh_3)]^-$，其可以与 MeI 快速发生反应[6]。

R_3Sn—X 是另外一类容易发生 S_N2 加成的试剂(X=Cl、Br、I)，它们会发生如下所示快速、可逆的加成/消除平衡[7]。



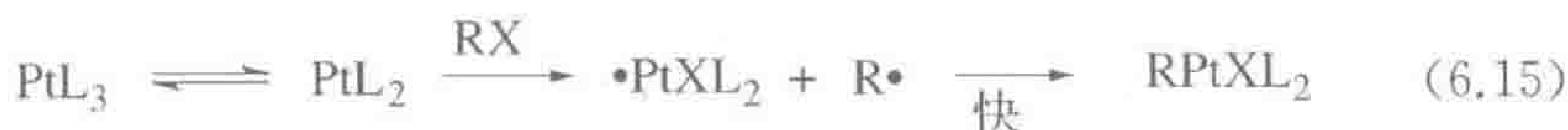
(6.14)

6.4 自由基机理

人们不太希望氧化加成反应涉及自由基[8]，因为这些高反应性的中间体倾向于引起不希望的副反应。底物、配合物结构的微小变化，甚至是杂质的含量都足以影响反应速率。由于 RR′R″C · 具有平面结构，烷基的 α 碳原子总是在反应中失去其立体化学。在自由基反应中，溶剂必须对 R · 中间体惰性，烷烃、C_6H_6、AcOH、CH_3CN 以及水通常都是合适的溶剂。

自由基机理有两种反应类型：非链式反应和链式反应。一些卤代烷烃 RX 与 $Pt(PPh_3)_3$的氧化加成(式 6.15，RX=MeI、EtI 或 $PhCH_2Br$)就属于非链式反应机理。

171



$$PtL_3 \rightleftharpoons PtL_2 \xrightarrow{RX} \bullet PtXL_2 + R\bullet \xrightarrow[\text{快}]{} RPtXL_2 \qquad (6.15)$$

从金属转移 1e 到 R—X 的 σ^*-轨道形成 · $PtXL_2$和 R · 自由基。这对自由基快速结合从而得到产物。与 S_N2 过程类似，金属的碱性越强，金属上电子转移得越快，自由基反应进行得就越快，因此得到了如下所示的反应活性顺序。



$$RI > RBr > RCl >> ROTs$$

R · 自由基越稳定，越容易形成，反应进行得就越快，因此反应活性增加的顺序为：Me < 1° < 2° < 3°。在 NiL_3与芳基卤化物的反应中，第一步形成的 Ni(Ⅰ)中间体 $NiXL_3$足够稳定，能作为反应产物被观察到，因为 Ar · 自由基在与 Ni 结合之前先从溶剂中获取 H 原子生成 ArH。

第二类自由基反应，即自由基链式反应，在 EtBr 或 $PhCH_2Br$ 与 Vaska 的 PMe_3配位类似物的氧化加成反应中可观察到(式 6.16)。在第一个循环中可能需要自由基引发剂 Q · (例如微量空气或溶剂中的微量过氧化物)来代替 R · 自由基引发反应进行。链终止步骤，如两个 R · 重组生成 R_2，限制了该反应可能的循环次数。

$$Ir^{I}Cl(CO)L_2 + R\cdot \longrightarrow RIr^{II}Cl(CO)L_2 \xrightarrow{RX} R\cdot + RXIr^{III}Cl(CO)L_2 \quad (6.16)$$

6.4 中明确的 α－C 和 β－C 的相对立体化学有助于确定氧化加成过程中α－C的立体化学是否发生变化。这里不需要拆分任何物质，**6.4** 的两个对映异构体同时存在。假设反应不会影响 β－C，因此我们可以观测 α－C 和 β－C 相对立体构型。这一点通过^{1}H NMR 可以很容易地获得，这是因为两个位阻较大的基团^{t}Bu和 ML_n 或者^{t}Bu和 X 彼此处于反式是比较有利的构型。取决于α－C的构型是保持、翻转或者是混合型的，α 和 β－C 的氢将彼此处于旁式(gauche)或反式，或者两者都有。根据 HCCH′二面角和^3J(H，H′)之间的 Karplus 关系，预测出处于旁式构型和反式构型的氢之间偶合常数明显不同。例如，构型翻转将形成反式结构 **6.4b**，通过其较大的^3J(H，H′)偶合常数(～15 Hz)可以加以鉴定。

172

6.4a　**6.4b**

一个有价值的自由基检测实验依赖于一些自由基以已知的很快的速率发生重排，因此可以用作自由基钟(radical clock)(式 6.20①)[9]。例如，如果己烯基溴发生氧化加成得到环戊基甲基金属配合物(20℃，自由基环化速率为 $2.5\times10^5\ s^{-1}$)，那么中间体己烯基自由基的存在时间必须显著长于 10^{-5} s 才有足够的时间进行环化反应。环丙基甲基自由基($C_3H_5CH_2\cdot$)通过一个更快的开环重排反应(速率：$1.5\times10^8\ s^{-1}$)生成 $CH_2{=}CHCH_2CH_2\cdot$。其他常见检测 R·自由基的反应是从 CCl_3Br 中攫取 Br 原子生成 RBr，或发生二聚反应生成 R—R。有一种 NMR 方法，称为化学诱导动态核极化(Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization，CIDNP)[10]，也十分有用。该方法基于自由基重组生成的产物具有不寻常的 α 和 β 自旋分布，可以在^{1}H NMR 中产生很高的信号增强峰。该影响的强度是多变且很难预测的，因此阻碍了对自由基的定量。

(6.17)

① 译者注：原著有误，应为式 6.17。

由于双核金属配合物的氧化加成反应在金属上引入了 1e 而不是 2e 的氧化态改变，故它们经常是按照自由基机理进行的（式 6.18）。



$$2[\mathrm{Co^{II}(CN)_5}]^{3-} \xrightarrow{\mathrm{RX}} [\mathrm{RCo^{III}(CN)_5}]^{3-} + [\mathrm{XCo^{III}(CN)_5}]^{3-} \qquad (6.18)$$

上述反应的决速步骤是奇数电子的 d^7 Co(Ⅱ)从 RX 上攫取一个卤素原子生成 R· 自由基，其再与第二个 Co(Ⅱ)金属中心结合。

6.5　离子机理

在极性溶剂中，HX(X=Cl、Br、I)能发生解离，生成的 X^- 和 H^+ 往往与 L_nM 发生分为两步的氧化加成反应。金属通常先发生质子化反应，接着 X^- 与之结合生成 $L_nM(H)(X)$（式 6.19）；较罕见的是 X^- 先进攻金属配合物，然后再进行质子化反应（式 6.20）。具有碱性配体、18e 结构以及低氧化态的金属倾向于采取第一种途径，而含有受电子配体、16e 结构以及一个净正离子电荷的配合物$[L_nM]^+$，倾向于采取第二种途径。

173



$$\mathrm{PtL_4} \xrightarrow[-\mathrm{L}]{\mathrm{H^+}} [\mathrm{HPtL_3}]^+ \xrightarrow[-\mathrm{L}]{\mathrm{Cl^-}} [\mathrm{HClPtL_2}] \qquad (6.19)$$



$$[\mathrm{(cod)IrL_2}]^+ \xrightarrow{\mathrm{Cl^-}} [\mathrm{(cod)IrClL_2}] \xrightarrow{\mathrm{H^+}} [\mathrm{(cod)IrHClL_2}]^+ \qquad (6.20)$$

$$速率 = k[配合物][\mathrm{Q}] \qquad (6.21)$$

当质子化是慢步骤时，第一种途径的反应速率遵循式 6.21($Q=H^+$)。这可以通过将 HX 换成 HBF_4 来进行检测，因为预期会产生中间体$[L_nMH]BF_4$；由于 BF_4^- 是非配位性的，仅式 6.19 所示的第一步反应能自行发生。

第二种途径（式 6.20）的反应速率通常遵循式 6.21($Q=X^-$)，表明阴离子加成是慢步骤。如果确实这样，单独加入 LiCl 也可发生第一步反应，但如果只用 HBF_4 时将不发生反应。

表 6.3 汇总了 6.2 节～6.5 节的主要内容。

174

表 6.3　氧化加成反应：一个反应多种机理

机理类型	典型金属，M	典型底物，A—B	构型①	ΔOS，Δe	备　注
协同机理	d^8，ML_4	H_2，R_3Si—H，R_3C—H	构型保持	+2，+2	产物中 A 和 B 成顺式
亲核机理② (S_N2)	d^8，ML_4；d^{10}，ML_4	R—Hal，RCOCl	构型翻转③	+2，+2	在 d^6 产物中 A 和 B 典型成反式：极性溶剂有利于 S_N2

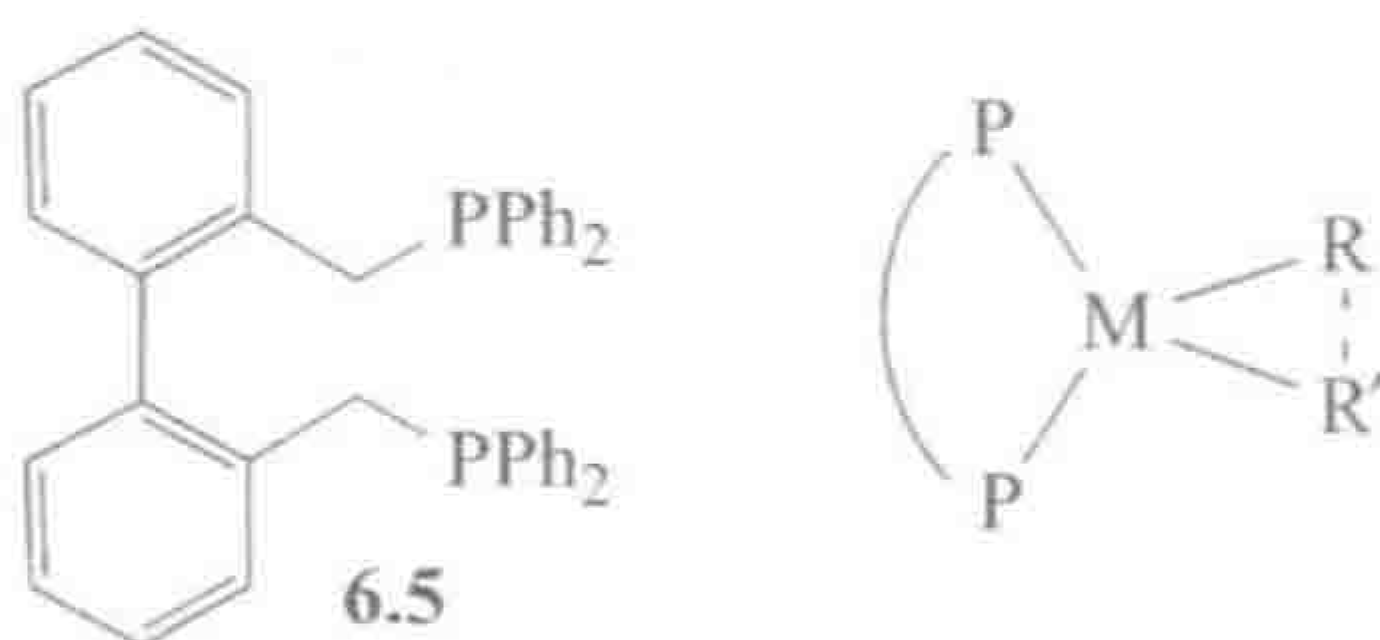
（续表）

机理类型	典型金属，M	典型底物，A—B	构型[①]	ΔOS，Δe	备注
自由基机理	第一过渡系 d 区	R—Hal	外消旋化	+2，+2	可能是链式反应
双核机理	第一过渡系 d 区或 $L_nM—ML_n$	R—Hal，Hal_2	外消旋化	+1[④]，+1[④]	生成自由基中间体
离子机理	任何金属[⑤]	H—Hal		+2，+2	极性溶剂有利于这种OA反应

① 碳中心的立体构型情况。
② 这一类中有几种可能的机理(S_N2，$S_N'2$，S_NAr 等)。
③ 与有机 S_N2 机理相同。
④ 针对每个 L_nM 片段中的金属。
⑤ 具有一个增加+2 的氧化态。
ΔOS=氧化态改变；Δe=电子数改变；Hal=卤素。

6.6 还原消除

还原消除，即氧化加成的逆反应，常见于高氧化态的金属配合物，这是因为在还原消除反应中金属的形式氧化态要降低 2。能有效发生还原消除反应的金属包括第 10、11 族 d^8 金属 Ni(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)和 Au(Ⅲ)，以及第 9、10 族 d^6 金属 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅳ)、Ir(Ⅲ)和 Rh(Ⅲ)[11]。氧化或光解反应可以促进还原消除反应，如 L_nMH_2 发生光致消除 H_2 的反应(12.4 节)。对于螯合型配体而言，配体宽的咬角(4.2 节)也有利于还原消除反应，如 BISBI **6.5**(咬角 122°)，这是因为还原消除的过渡态通常具有宽的 P—M—P 夹角来补偿处于 P-给电子螯合基团反位、在反应中被消除的两个基团之间的小夹角[12]。

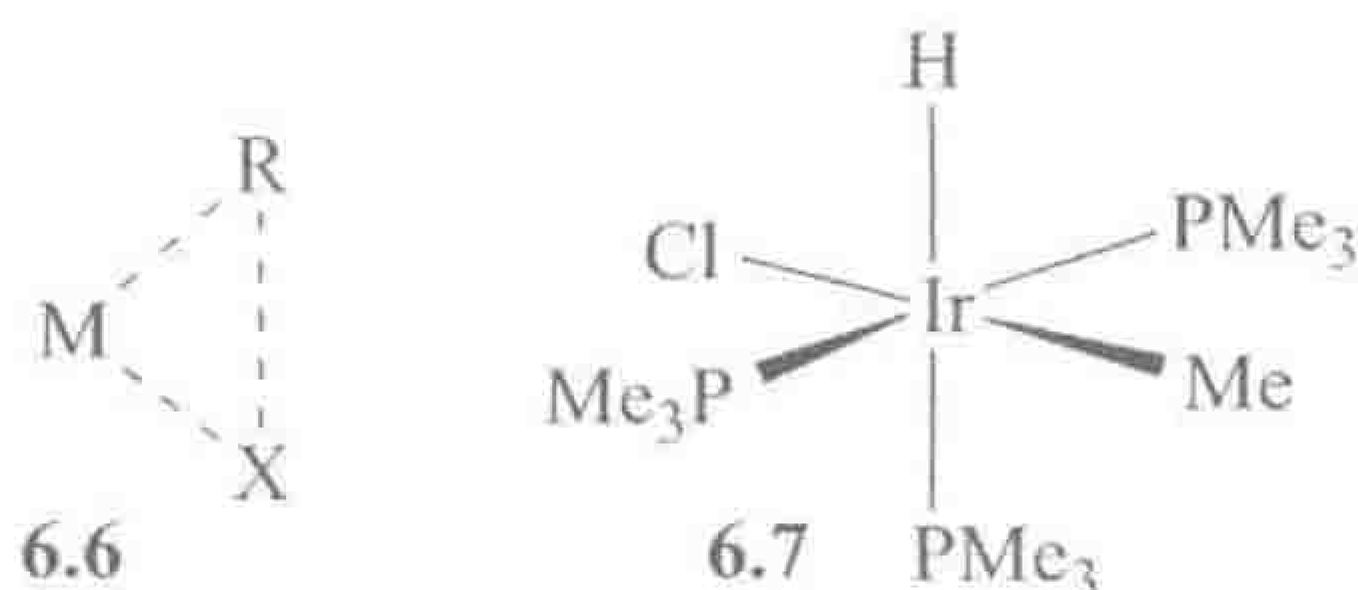


热力学决定了是氧化加成还是还原消除占主导，例如式 6.22 中，X=烷基或芳基，Y=H、CHO 或者 SiR_3 时反应通常向右进行。利用动力学很难进行预测，但涉及 H 的反应特别快。这不仅因为在过渡态中 H 的 1s 轨道可以在任意方向上同等程度地成键，也因为其能形成相对稳定的中间体 σ-配合物 $L_nM(H—X)$。



$$L_nM(X)(Y) \xrightarrow{\text{还原消除}} L_nM + X—Y \qquad (6.22)$$

在催化反应中(第 9 章),还原消除反应通常是催化循环的最后一步,生成的产物 L_nM 片段仅需存在极短的时间以使其与底物反应并再次进入催化循环。式 6.22 所示的消除反应类似于协同氧化加成反应,都经历了如 **6.6** 所示相同的非极性、非自由基的三中心过渡态,同时碳原子立体化学保持不变。



6.6.1　八面体配合物

根据可逆性原理,与氧化加成反应有多种机理(表 6.3)一样,还原消除反应也应该有相同的几种反应机理。例如,八面体 d^6 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅳ)、Ir(Ⅲ)以及 Rh(Ⅲ)的配合物很容易发生还原消除反应,它们常常先失去一个配体形成五配位的中间体或者从最初的六配位配合物开始反应[13]。当配体不发生解离时,即使还原消除反应被认为是可行的,其速度也会很慢。例如,含有顺式 M(R)(H)基团的配合物一般很难存在,因为还原消除得到 R—H 在热力学上是有利的。而在一个稳定的例子中,*mer*-[IrH(Me)Cl(PMe_3)$_3$]**6.7**,虽然具有成顺式的 H 和 Me,但当加热至 100℃时该配合物仍能存在,这是因为 PMe_3 不发生解离。图 6.1 中 **6.8** 所示 Rh 的类似物,含有较弱的 M—PMe_3 键,甚至在 30℃时就能发生还原消除反应。反应中处于高反位效应氢配体反位的 PMe_3 发生了解离;在 30℃时采用 $P(CD_3)_3$ 与 **6.8** 进行反应确实证明该位点的配体配位不稳定。五配位的中间体更容易发生扭曲而达到还原消除反应所需的过渡态。若它畸变成 Y 型扭曲的三角双锥结构 **6.9**(图 6.1 及 4.4 节),即当 π-给电子配体、本例中是 Cl 占据 Y 的底部时(见 **6.9**)是比较有利的结构,将使被消除的两个基团 R 和 H 离得很近,从而更容易消除。在这些例子中,典型的 R—M—H 键角约为 70°,有利于形成还原消除反应的过渡态(**6.10**)。还原消除之后得到一个 T 型的三配位物种,该物种在氧化加成反应中也非常活泼,符合微观可逆性原理。确实如此,$RhCl(PPh_3)_3$ 失去一个 PPh_3 基团后形成 $RhCl(PPh_3)_2$,其与氢气氧化加成的速率至少比四配位的配合物快 10^4 倍。

176

可逆性也适用于氧化加成反应方向是 S_N2 过程的烷基卤化物的还原消除反应(图 6.2)。I^- 进攻处于空位点反位的配位甲基,亲核取代了 Pt(Ⅱ)配合物,后者是一个好的离去基团。高活性的五配位中间体在某些情况下可分离得到,在 I^- 浓度很低时也可以发生乙烷的协同还原消除[14]。

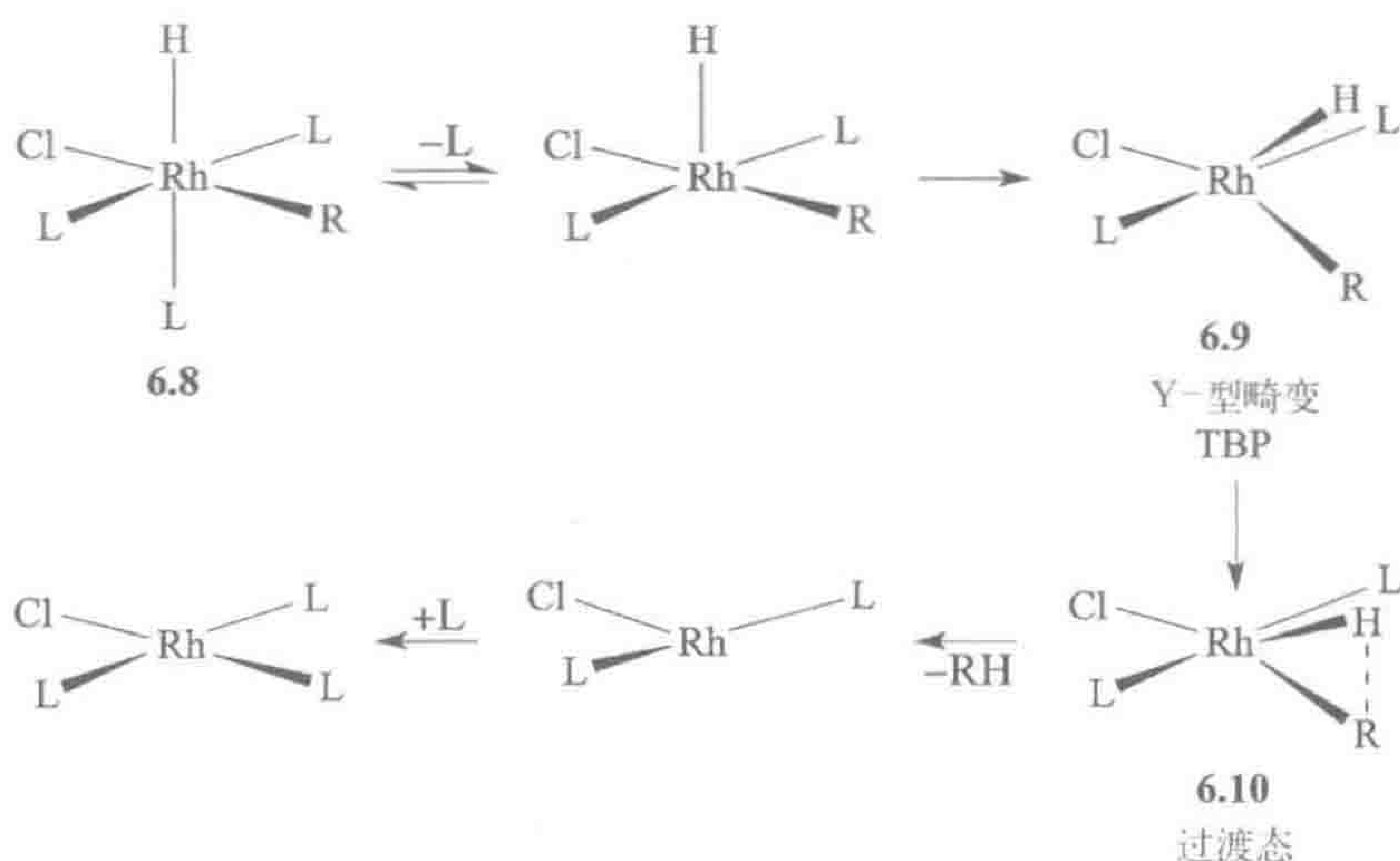


图 6.1 Milstein 八面体 d^6 物种($L=PMe_3$; $R=CH_2COMe$)还原消除过程的通用机理。逆反应机理适用于平面正方形 d^8 物种的氧化加成过程(如 R=H)

177

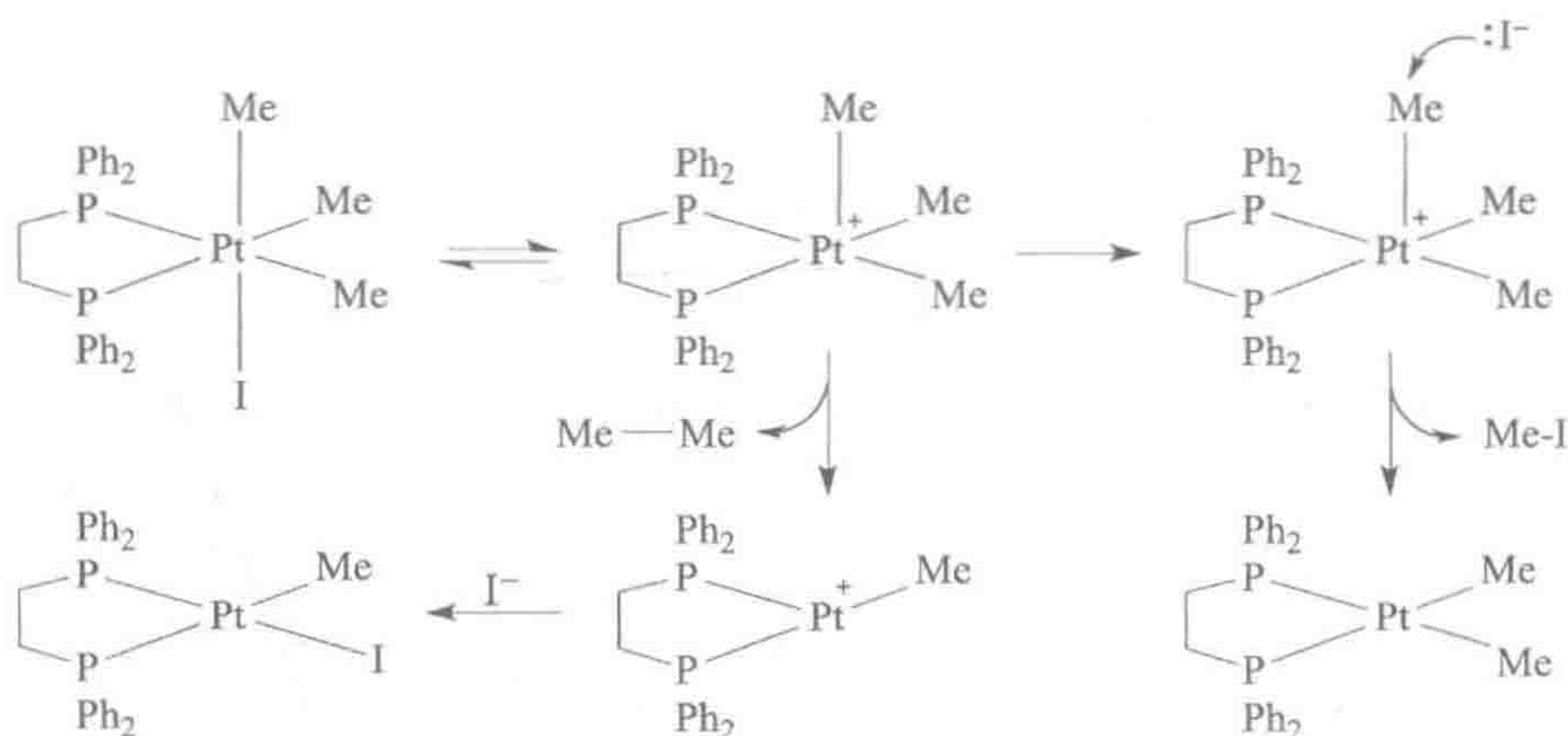


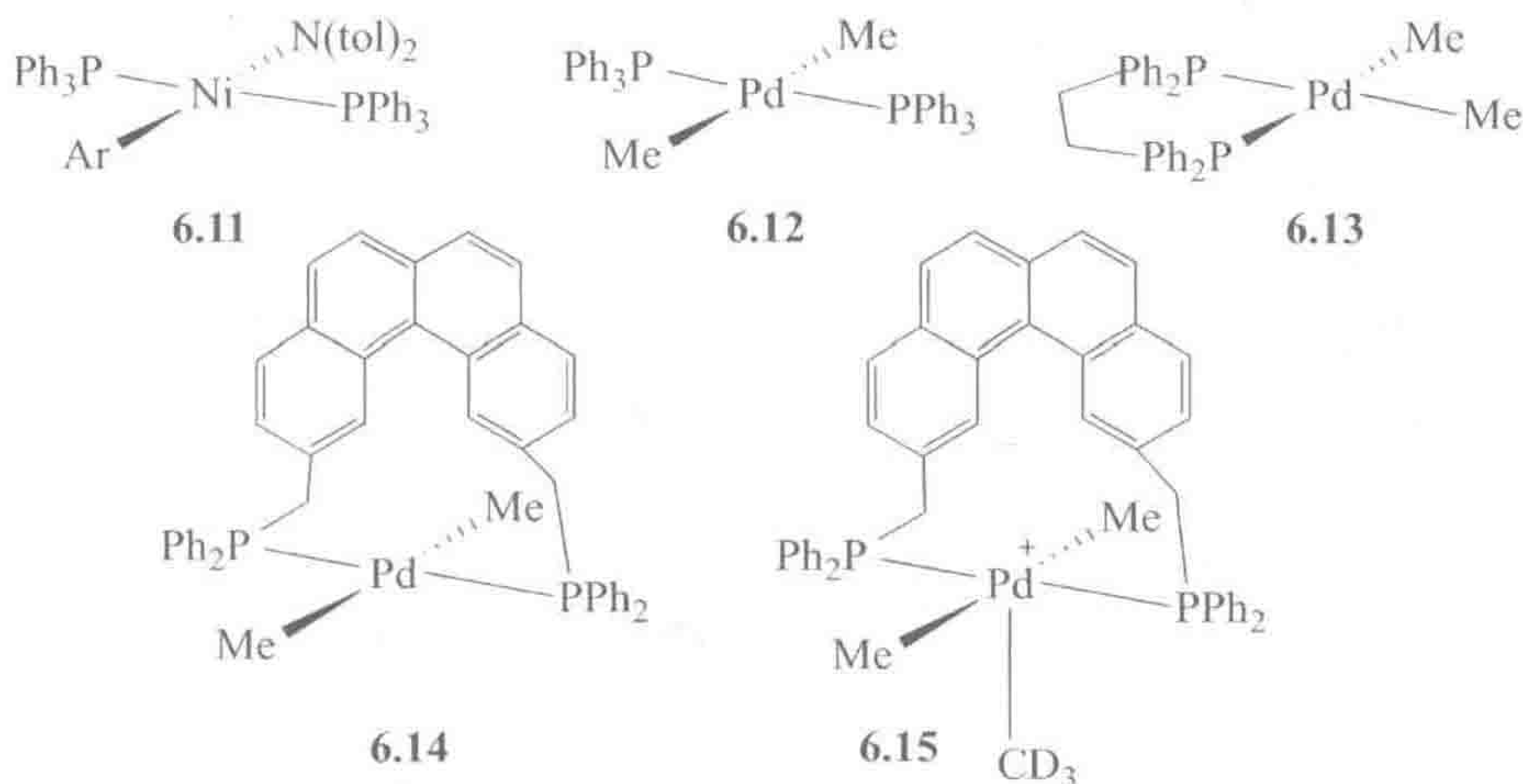
图 6.2 Goldberg 配合物八面体 d^6 物种还原消除形成 C—C 键和 C—Hal 键的机理。这是非极性键(C—C)和极性键(Me—I)对平面正方形 d^8 物种氧化加成的逆反应机理

6.6.2 其他配合物

平面正方形 d^8 配合物呈现出多种还原消除机理：解离机理、非解离机理和缔合机理。有时 $M(R)(X)L_2$ 会解离一分子配体，从三配位的中间体 M(R)(X)L 发生还原消除反应，生成最初的一配位 ML 金属片段；一些 PdR_2L_2 和个别 Au(Ⅲ)配合物常通过该种机理发生反应。在某些情况下，四配位 *trans* - $M(R)(X)L_2$ 配合物在发生反式到顺式的异构化、使 R 和 H 靠近之后，也能发生还原消除反应。有时第五个配体能与金属缔合形成五配位的 TBP 中间体，

然后再发生还原消除，如 Ni(Ⅱ)配合物[15]。Hartwig[16]分析了 *trans* -[PdAr(N{tolyl}$_2$)(PPh_3)$_2$](**6.11**)发生还原消除反应的动力学，发现还原消除 Ar—N{tolyl}$_2$是一个解离和非解离机理竞争的过程。

可以通过动力学对反应机理进行研究，例如，在 *trans* -[$PdMe_2(PPh_3)_2$](**6.12**)发生解离型还原消除 Me—Me 的反应中，加入 PPh_3使反应延缓、以一级倒数的方式进行(速率与 1/[PPh_3]成正比)，这表明反应中发生了 PPh_3解离、得到三配位中间体 $PdMe_2(PPh_3)$的步骤。反应变慢也可能是由于化学计量地生成了 $PdMe_2(PPh_3)_3$，其反应活性比 $PdMe_2(PPh_3)_2$低，然而 NMR 实验显示实际情况并非如此。



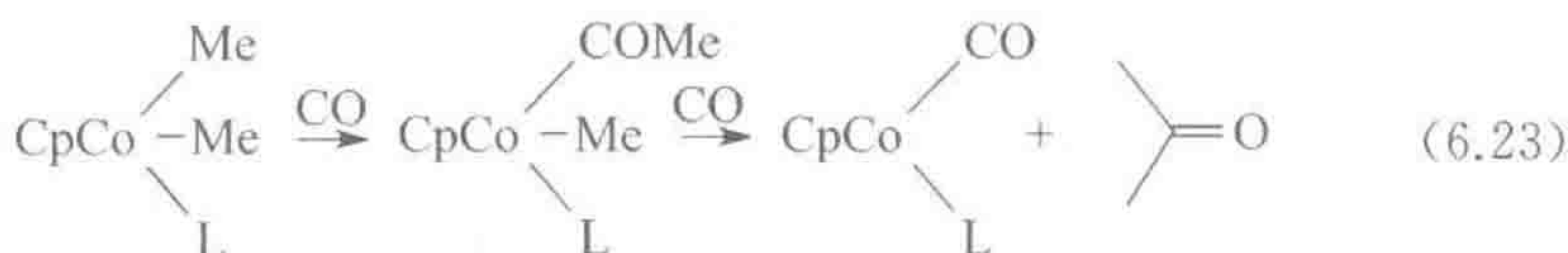
178

交叉实验对于区分分子内还是分子间反应是一种重要的机理研究方法。对于消除反应这一特定的情况，加热 *cis* - $Pd(CH_3)_2L_2$和 *cis* - $Pd(CD_3)_2L_2$的混合物，只生成了 C_2H_6和 C_2D_6，说明此反应是分子内反应，也就是说两个 R 基团只能在起始配合物的同一分子内部发生偶联。该实验排除了来自不同配合物分子的 R 基团间的偶联(分子间反应)。如果烷基消除通过双核路径进行，或者反应中有甲基自由基产生并存活足够长时间使其可以从一个分子迁移到另一个分子上，那么就会有交叉偶联产物 CH_3CD_3产生。然而，对此仍然需要合适的控制实验验证，因为即使有 CH_3CD_3产生，有可能 CH_3和 CD_3基团在还原消除发生之前就已经在起始原料里发生了交换。这时需要在原料部分转化成产物时进行检查，以确定没有明显的 $Pd(CH_3)(CD_3)L_2$生成。

配合物 **6.12** 中单齿膦配体的解离比螯合型双齿膦配合物 **6.13** 中双齿配体解离成单齿配体要容易得多。结果，**6.13** 发生还原消除的速率为 **6.12** 的 1/100。“反式膦”(transphos)配合物 **6.14** 根本不能消除乙烷，甚至在顺式配合物 **6.13** 能很容易进行还原消除的苛刻条件下，仍不发生反应。因此，发生还原消除的两个基团必须处于顺式，但反式膦配体将它们固定为反式构型。氧化

可以诱导还原消除反应的发生，例如，反式膦 Pd(Ⅱ)配合物 **6.14** 与 CD_3I 反应可以生成 CD_3CH_3，它可能是经由 Pd(Ⅳ)中间体 **6.15** 得到的。

涉及酰基的还原消除比烷基的还原消除更容易。例如，式 6.23 中的二甲基钴配合物没有发生乙烷的消除，而是与加入的 CO 发生了迁移插入，无疑这是通过配体 L 可逆解离得到了 2e 空配位从而用于 CO 键合。所得中间体酰基烷基配合物接着通过还原消除反应得到了丙酮。使用非氘代 d_0 和氘代 d_6 二烷基配合物的混合物进行交叉实验，证明此反应为分子内反应，反应中没有 d_3 丙酮生成而只得到了 d_0 和 d_6 丙酮。



(6.23)

在一些情况下，氧化反应可以诱导还原消除反应的发生，例如，从 Pd(Ⅱ)和 $PhICl_2$ 生成 Pd(Ⅳ)配合物、再发生 C—Cl 的还原消除[17]，毫无疑问这是因为 Pd(Ⅳ)这样一个罕见的高氧化态给还原消除反应提供了更高的驱动力。

179

6.6.3　双核还原消除

之前我们已经了解，对于倾向氧化态改变 1 而不是 2 的第一过渡系金属，双核氧化加成反应是非常重要的。而这同样适用于还原消除反应，如式 6.24 ($L=PBu_3$)和式 6.25 所示。



$$2MeCH=CH-CuL \longrightarrow MeCH=CH-CH=CHMe \qquad (6.24)$$



$$ArCOMn(CO)_5 + HMn(CO)_5 \longrightarrow ArCHO + Mn_2(CO)_{10} \qquad (6.25)$$

6.6.4　C—F、—O 和—N 的还原消除

这类还原消除反应倾向于比 C—H 和 C—C 的还原消除具有更高的动力学能垒。在 C—X(X=F、OR、NR_2)的还原消除中[18]，π-电子供体 X 基团如我们先前提及的优先处于 Y-型中间体的 Y 型底部，因此远离还原消除伙伴。然而，近年来有大量关于此类消除反应的报道[19]，特别是与 Buchwald-Hartwig 偶联反应联合起来用于形成 C—X 键(见 9.7 节和 14.1 节)。

6.7　σ-键复分解反应

表面上以氧化加成/还原消除顺序发生的反应实际上能以另一种不同的途径进行，即通过 σ-键复分解反应或者 σ-键配合物协助复分解反应(σ-bond complex-assisted methathesis)进行[20]。这类反应对于 d^0 前过渡金属配合物如 Cp_2ZrRCl 或 WMe_6 最容易识别，这些配合物不能发生氧化加成反应，否则

产物将具有 d^{-2} 构型(见 2.4 节)。当 d^0 配合物与 H_2 反应时(式 3.32),图 6.3 所示途径 a 是禁止的,因此必然通过途径 b 或 c 进行。途径 b 和 c 的区别仅仅在于途径 c 明确地假设了一个 σ-配合物中间体。对 $d^2 \sim d^{10}$ 过渡金属,氧化加成和 σ-配合物的形成都可以发生,很难将二者区分开,因为两种途径的产物及动力学完全相同[21]。对 Rh(Ⅲ)烷基配合物,理论上途径 a 是可以发生的,但是 Rh(Ⅴ)是一个罕见的氧化态,故通过途径 b 或 c 进行反应可能更占优势。当氧化加成反应很容易进行时,反应通常按照途径 a 进行。

180

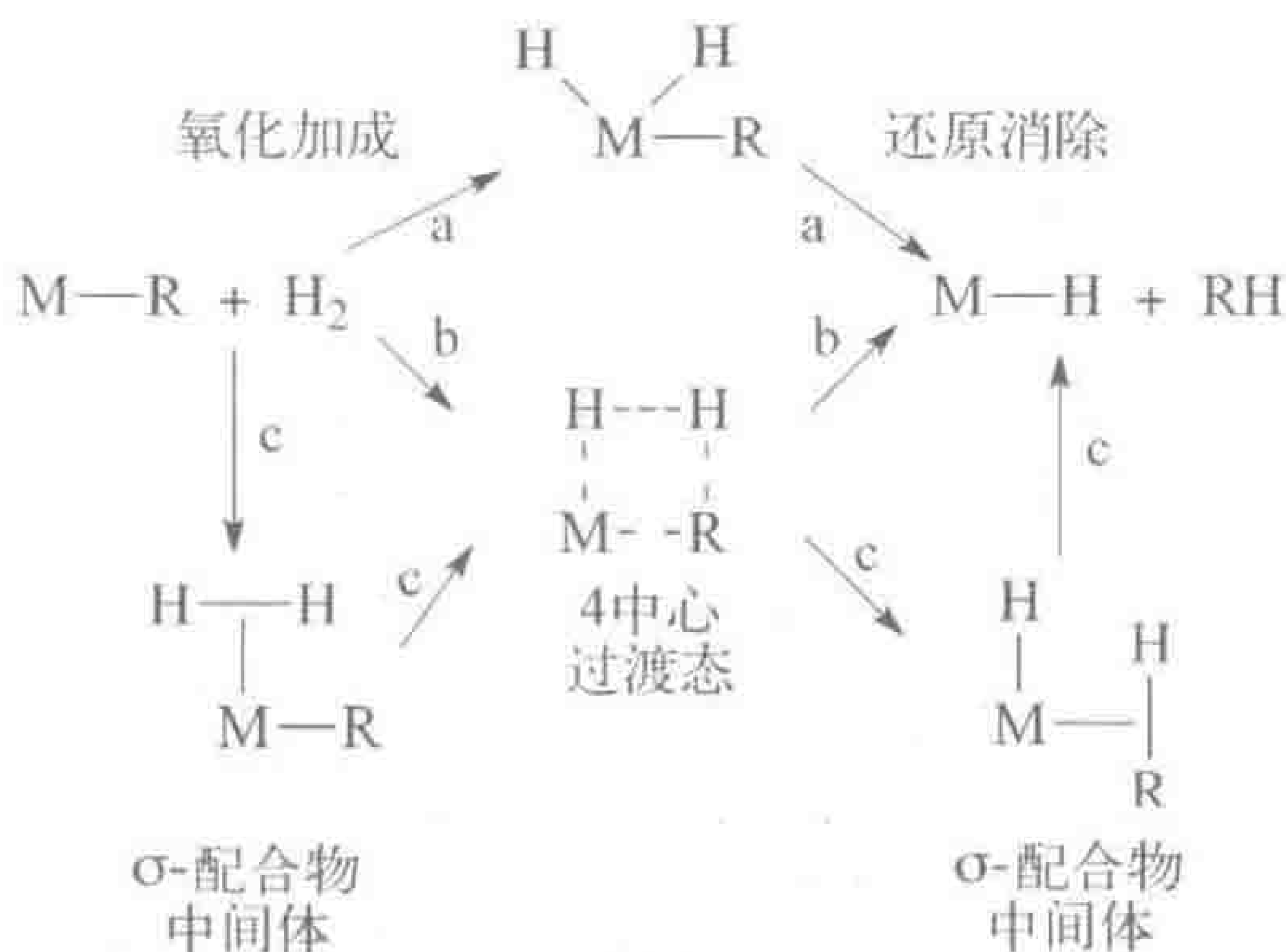


图 6.3　对于 $d^2 \sim d^{10}$ 配合物,σ-键复分解反应(途径 b 和 c)和氧化加成/还原消除(途径 a)很难区分,但是对于 d^0 配合物,由于氧化加成将产生禁止的氧化态,故只能发生 σ-键复分解反应

同样,为避免形成禁止的氧化态,d^0 烷基配合物和酸反应时不能通过对金属的质子化进行(图 6.4 步骤 a),因为对 d^0 体系来说金属没有 M(d_π)孤对电子。取而代之发生质子化的是 M—R 键。烷烃 σ-配合物的形成将

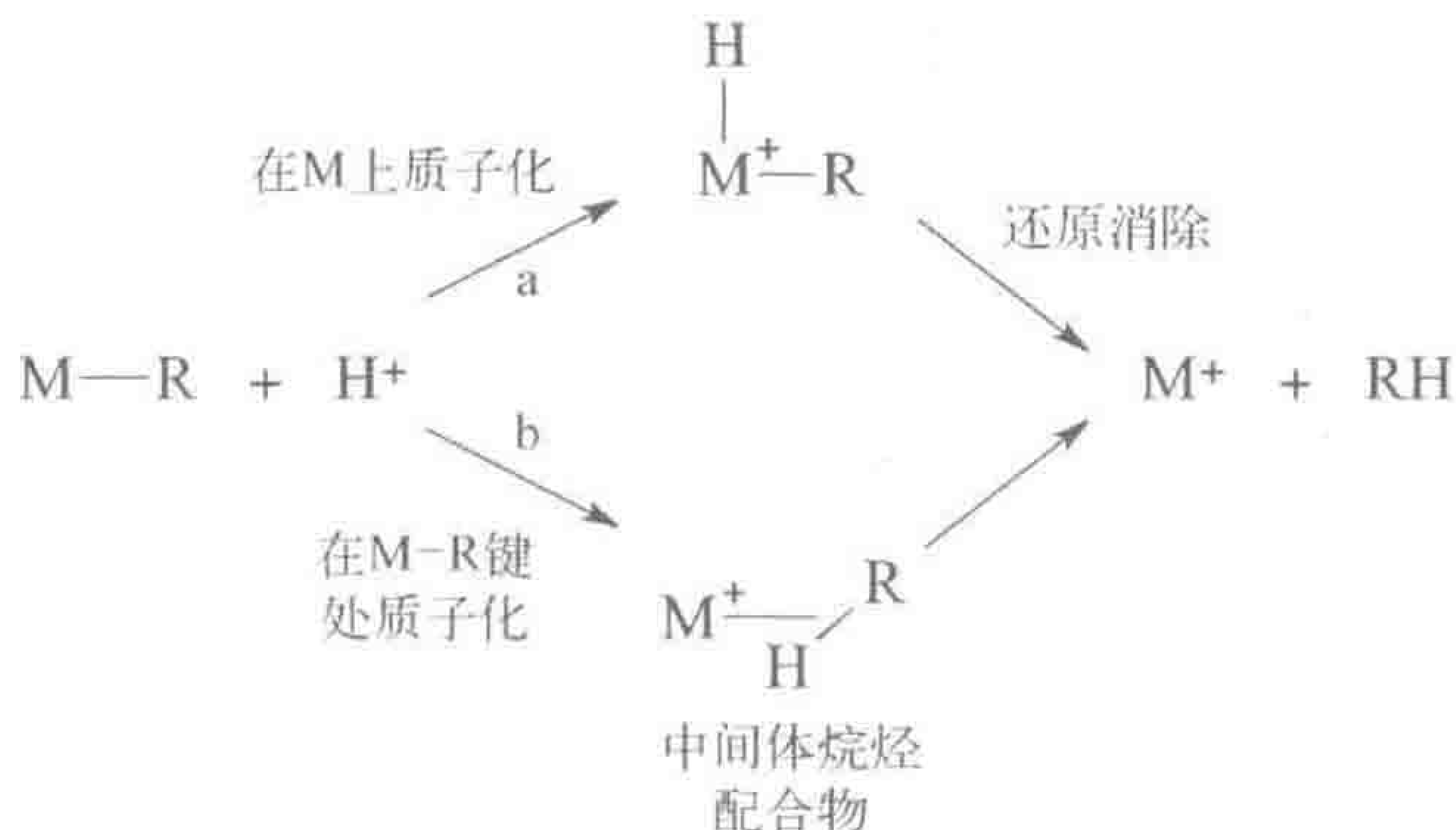


图 6.4　质子化反应也有类似限制。对于 $d^2 \sim d^{10}$ 配合物,金属的质子化(途径 a)和 M—R 键的质子化(途径 b)很难区分,但是对于 d^0 配合物,由于金属的质子化将产生禁止的氧化态,故只能通过途径 a① 进行

① 译者注:原著错误,根据上下文,应为途径 b。

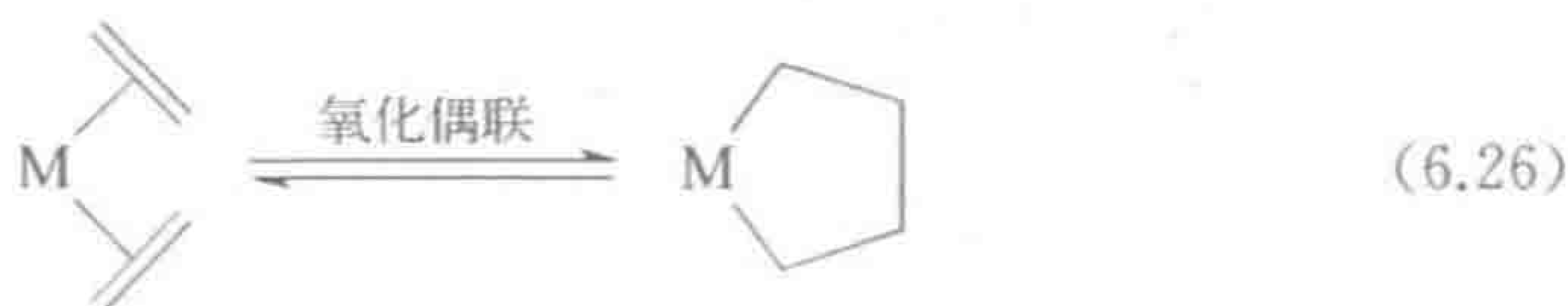
导致消除烷烃。对于 $d^2 \sim d^{10}$ 金属来说，所有途径均可发生，还是很难区分采取了哪种途径；在没有明确的反对证据时，通常认为反应是按照途径 a 进行的。

- 还原消除是氧化加成的逆反应，使金属的氧化态和配位数都降低 2。
- σ-键复分解反应与氧化加成/还原消除反应的结果是一样的，两种情况很难区分。

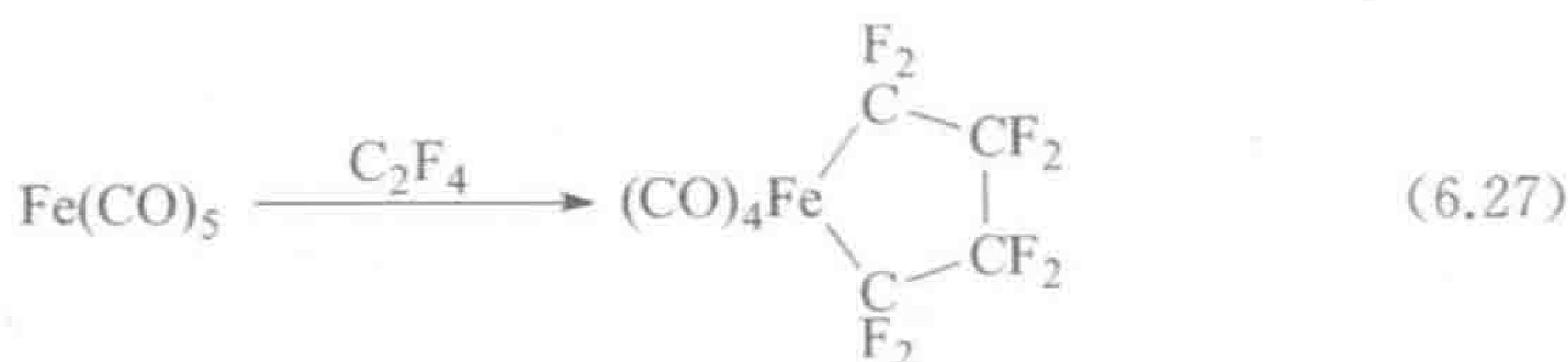
6.8 氧化偶联和还原碎片化

181

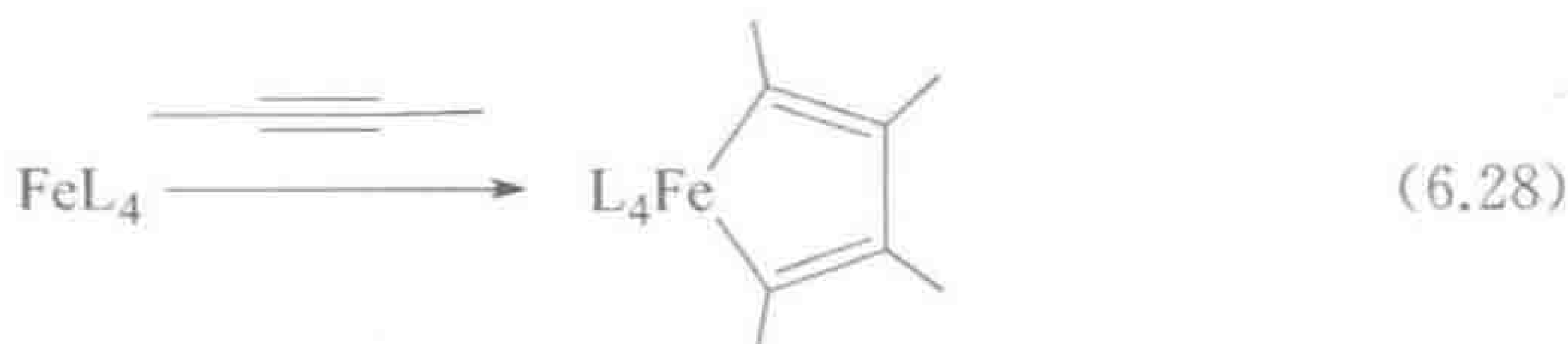
在如式 6.26 所示的氧化偶联(oxidative coupling)过程中，金属与两分子烯烃发生偶联得到金属环化物或者与两分子炔烃偶联得到金属咯。甚至 CO 和 CN 多重键有时也可以发生此类反应[22]。反应中金属的形式氧化态增加 2，这也是反应名称中“氧化”部分的由来。反应中电子数减少 2，但配位数没有变化。氧化偶联的逆反应，“还原碎片化”(reduactive fragmentation)，相对要少见得多。它需要断裂一个相对不活泼的 C—C 键，重新生成两个不饱和配体。从金属方面来看，氧化偶联和还原碎片化是环状的氧化加成和还原消除反应；新出现的部分是在较远的位置发生了 C—C 键的形成和断裂(式 6.26)。



(6.26)



(6.27)



(6.28)

炔烃比烯烃更容易发生氧化偶联反应，除非烯烃被取代基或者环张力活化。C_2F_4 很容易发生该类反应，因为 F 原子倾向于形成产物中的 sp^3 C—F 键，这样高电负性的 F 能被相对较低电负性的 sp^3 碳原子更好地稳定，并且 F 孤对电子和 C═C π-键之间的排斥力也得到释放。

- 氧化加成要求金属可以发生 2e 氧化以及电子数可以发生 2e 变化(4e，离子型模型)①。
- 氧化加成有多种机理(表 6.3)：协同机理(6.2 节)、S_N2 机理(6.3 节)、自由基机理(6.4 节)和离子机理(6.5 节)。
- 还原消除反应按照这些机理的逆过程进行(6.6 节)。
- σ-键复分解反应是先发生氧化加成再发生还原消除的另一种替代途径(6.7 节)。

参 考 文 献

182

1. T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, K. G. Caulton, H. Gerard, and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3242, 1999.
2. M. E. Evans, T. Li, and W. D. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **132**, 16278, 2010.
3. J. F. Hartwig, *Synlett.*, **2006**, 1283.
4. F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **131**, 8141, 2009.
5. J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliy, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, and A. S. Goldman, *Science*, **332**, 1545, 2011.
6. C. M. Thomas and G. Süss-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **243**, 125, 2003.
7. C. J. Levy and R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10127, 1997.
8. C. D. Hoff, *Coord. Chem. Rev.*, **206**, 451, 2000.
9. M. Newcomb and P. H. Toy, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 449, 2000.
10. J. R. Woodward, *Progr. React. Kinet.*, **27**, 165, 2002; C. T. Rodgers, *Pure Appl. Chem.*, **81**, 19, 2009.
11. A. Yahav-Levi, I. Goldberg, A. Vigalok, and A. N. Vedernikov, *Chem. Commun.*, **46**, 3324, 2010.
12. M. N. Birkholz, Z. Freixa, and P. W. N. M van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1099, 2009.
13. A. Ariafard, Z. Ejehi, H. Sadrara, T. Mehrabi, S. Etaati, A. Moradzadeh, M. Moshtaghi, H. Nosrati, N. J. Brookes, and B. F. Yates, *Organometallics*, **30**, 422, 2011.
14. U. Fekl and K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.*, **54**, 259, 2003.
15. M. S. Driver and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8232, 1997.
16. J. F. Hartwig, *Acct. Chem. Res.* **41**, 1534, 2008; *Nature*, **455**, 314, 2008.
17. S. R. Whitfield and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15142, 2007.
18. J. M. Racowski, J. B. Gary, and M. S. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3414, 2012.
19. P. S. Hanley, S. L. Marquard, T. R. Cundari, and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem.*

① 译者注：原著有误。在氧化加成反应中，无论是共价模型还是离子模型，金属中心价电子数的变化均为 2e。

Soc., **134**, 15281, 2012.

20. R. N. Perutz and S. Sabo-Etienne, *Angew Chem. -Int. Ed. Engl.*, **46**, 2578, 2007.
21. B. Butschke, D. Schroeder, and H. Schwarz, *Organometallics*, **28**, 4340, 2009.
22. M. Takahashi and G. C. Micalizio, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7514, 2007.

思 考 题

6.1 金属配合物 **A** 可以与 $MeOSO_2Me$ 发生氧化加成，但不能与 ^iPrI 反应。第二种配合物 **B** 能与 ^iPrI 反应，但不能与 $MeOSO_2Me$ 反应。你认为上述两种情况的反应机理是什么？配合物 **A** 和 **B** 中，哪个更容易与 MeI 反应？你将如何进一步通过实验验证所提出的机理？

183

6.2 对于一个给定的平面正方形配合物 Ir(Ⅰ)，假设我们能发现式 6.1 的平衡常数顺序为 CH_3—H＜Ph—H＜H—H＜Et_3Si—H，那么能对加成产物中金属-配体键的相对强弱顺序进行判断吗？请加以解释。

6.3 金属配合物 ML_n 只能形成 H_2 配合物(η^2-H_2)ML_n，不能与 H_2 形成真正的氧化加成产物 H_2ML_n。如果作出如下改变：(a) L 变为更强的给电子配体；(b) M 由第三过渡系金属变为第一过渡系金属；(c) 生成 1e 氧化产物 $H_2ML_n^+$，你认为生成真正氧化加成产物的可能性是增大还是减少？你认为同一金属片段能形成乙烯配合物(C_2H_4)ML_n 吗？是 Dewar-Chatt 模式为主，还是金属杂环丙烷模式为主？请解释。

6.4 $Pt(PR_3)_4$ 型配合物可以与 HCl 反应生成 $PtCl_2(PR_3)_2$，怎样解释这一结果？相同的产物也可从 $Pt(PR_3)_4$ 与 ^tBuCl 反应得到，你认为反应中发生了什么？在这两种情况下，生成了不同的不含金属的化合物，你认为分别是什么？

6.5 一个 16e 金属配合物 L_nM 可以与乙烯反应生成 1-丁烯和 L_nM，请给出一个合理的涉及氧化偶联反应的机理。

6.6 请预测下列配合物与 HCl 发生氧化加成反应的活性顺序：**A**，$IrCl(CO)(PPh_3)_2$；**B**，$IrCl(CO)(PMe_3)_2$；**C**，$IrMe(CO)(PMe_3)_2$；**D**，$IrPh(CO)(PMe_3)_2$。你认为 **A**～**D** 的红外 ν(CO) (i) 在本系列中如何变化；(ii) 在生成氧化加成产物过程中如何变化？请解释并验证你所做的任何假设。

6.7 HCl 与题目 6.6 中 **C** 和 **D** 的加成产物不稳定，但与 **A** 和 **B** 的加成产物很稳定，请给出合理的解释并说明 **C** 和 **D**① 是如何分解的。

6.8 WMe_6 与 H_2 和 PMe_3 反应生成 $WH_2(PMe_3)_5$，请提出一个合理的机理。

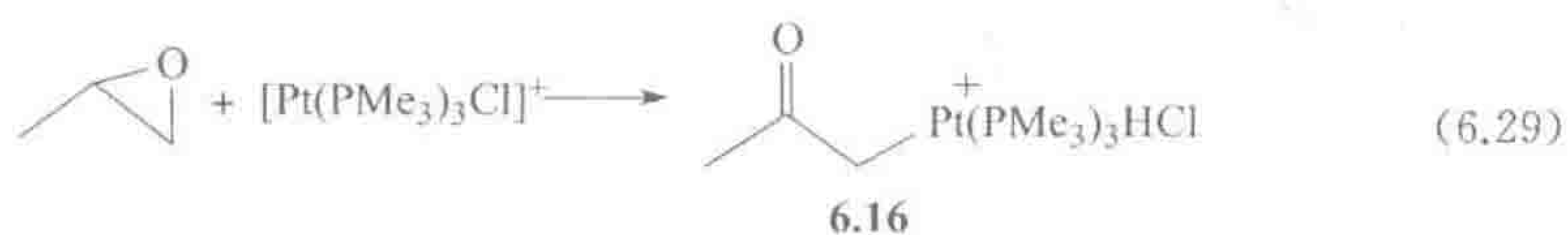
6.9 H_2 与 Ir(dppe)(CO)Br 加成会生成一个动力学产物 **A**，其顺式的两个氢配体分别与 P 和 CO 处于反式位置；也会生成一个热力学产物 **B**，其顺式的两个氢配体分别与 P 和 Br 处于反式位置。画出 **A** 和 **B** 的结构。你将如何判断 **A** 重排成 **B** 是由于最初失去 H_2 导致的或者仅仅只是 **A** 的分子内重排造成的？

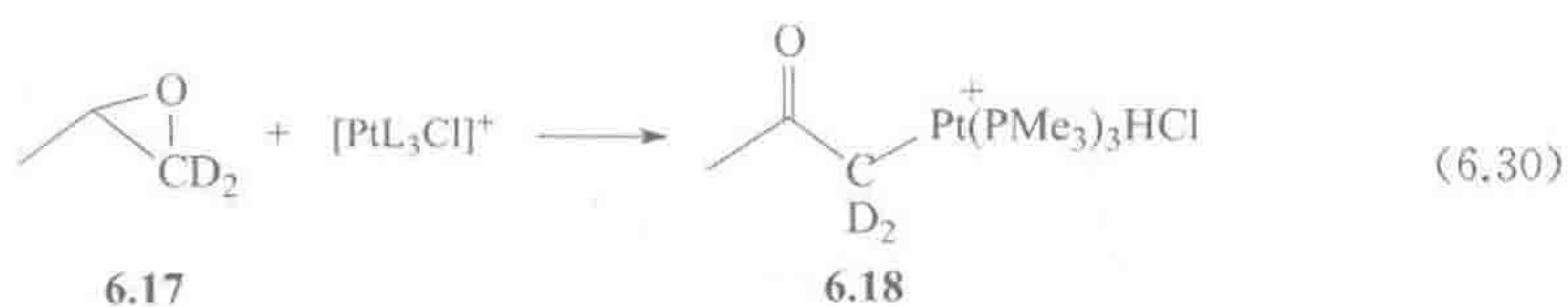
184

6.10 电化学方法生成的 $Pt(PEt_3)_2$ 与 PhCN 溶剂反应生成 $PhPt(CN)(PEt_3)_2$。C—C 键的氧化加成是很少见的，请讨论本例中使该反应发生的因素。

① 译者注：原著可能有误。根据上下文，这里应为 **C** 和 **D** 与 HCl 的加成产物是如何分解的？

6.11　配合物 **6.16** 由式 6.29 所示路线合成。如果环氧烷烃 **6.17** 能生成配合物 **6.18**(式 6.30),请为这类反应提出一个合理的机理。





第 7 章

185

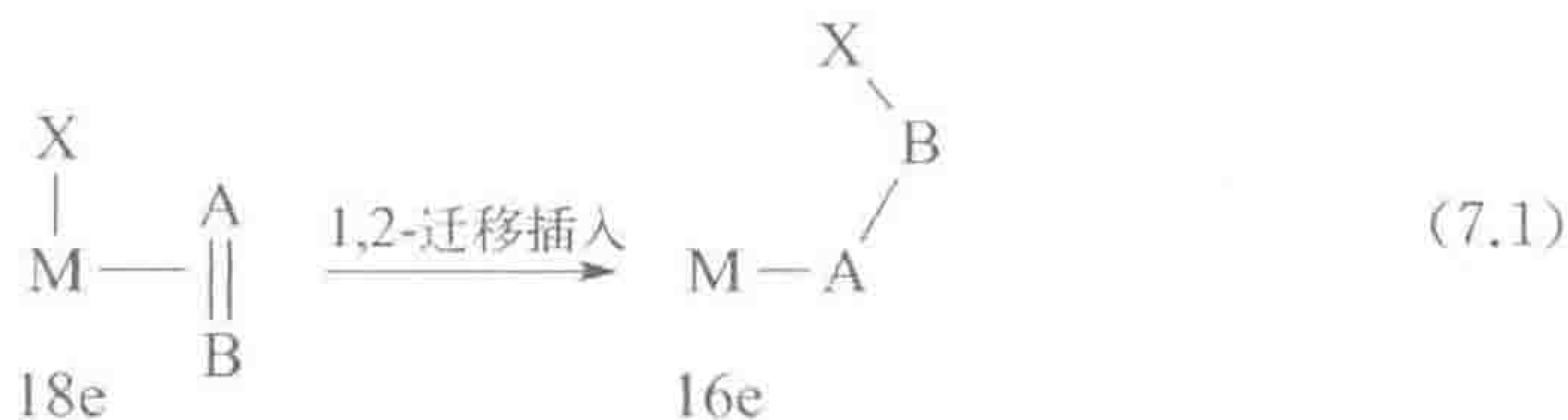
插入和消除反应

通过氧化加成和取代反应可以在金属的配位层引入多种 1e 和 2e 配体。采用插入反应(insertion)及其逆反应即消除反应(elimination),我们可以组合及转化这些配体,最终释放出转化后的配体而得到有用的产物,这些经常在催化循环的背景下实现。通过这一方法,金属有机催化可以将有机试剂转化成有机产物,并使金属物种再生,用于后续反应循环。

7.1 引言

通过插入反应,以 π -键键合的 2e 配体 A ═B 插入到 M—X 键之间形成 M—(AB)—X, AB 同时与 M、X 形成新的化学键。插入反应主要有两种类型,1,1 -插入(式 7.2)和 1,2 -插入(式 7.1)。在 1,1 -插入中,M 和 X 最终连接在配体 AB 的同一个原子上;但在 1,2 -插入中,M 和 X 最终连接在配体 AB 的相邻原子上。在具体反应中所发生插入反应的类型取决于 A ═B 的性质。例如,CO 仅发生 1,1 -插入,M 和 X 都与 CO 的 C 原子相连。然而,乙烯仅能发生 1,2 -插入,反应产物 MCH_2CH_2X 中,M 和 X 连接在配体的相邻 C 原子上。一般而言,η^1-配体发生 1,1 -插入,η^2-配体发生 1,2 -插入。SO_2 是唯一常见的具有两种插入方式的配体,即 η^1-配体(S)或 η^2-配体(S, O)。

186



(7.1)



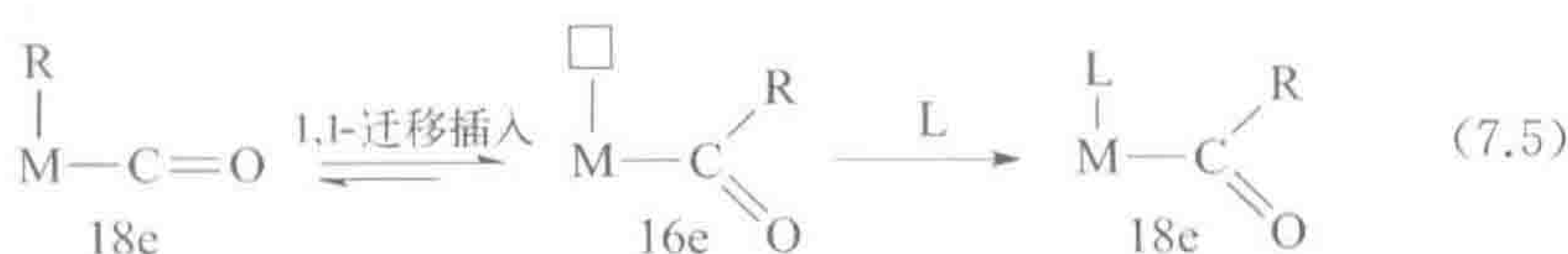
(7.2)

理论上,插入反应是可逆的,且其可逆性确实在实验中被观察到[1],但正如我们在第 6 章从氧化加成和还原消除反应中所了解的,在许多情况下,我们只能观察到热力学有利的反应方向。例如,SO_2 通常插入 M—R 键得到烷基亚磺酸盐配合物,但这些配合物很少消除 SO_2。与此相反,重氮芳烃配合物很容易消除 N_2,但却没有观察到其逆反应。


$$M-R+SO_2 \longrightarrow M-SO_2R \quad (7.3)$$


$$M-N=N-R \longrightarrow M-R+N_2 \quad (7.4)$$

在发生插入反应前，1e 和 2e 的配体通常都需要与金属配位，这意味着中间体中一套净 3e 的配体组转化成插入产物中的一个 1e 配体，由此产生了一个 2e 的空配位(□)(式 7.5)。通过键合一个额外的 2e 配体，能捕捉到插入产物(式 7.5)。相反地，消除反应中需要具有一个 2e 空配位，因此 18e 配合物不能发生消除反应，除非一个配体先发生解离。插入反应还需要 1e 配体和 2e 配体成顺式排列，而消除反应中也会产生呈顺式排列的这些配体。反应中形式氧化态不发生改变。

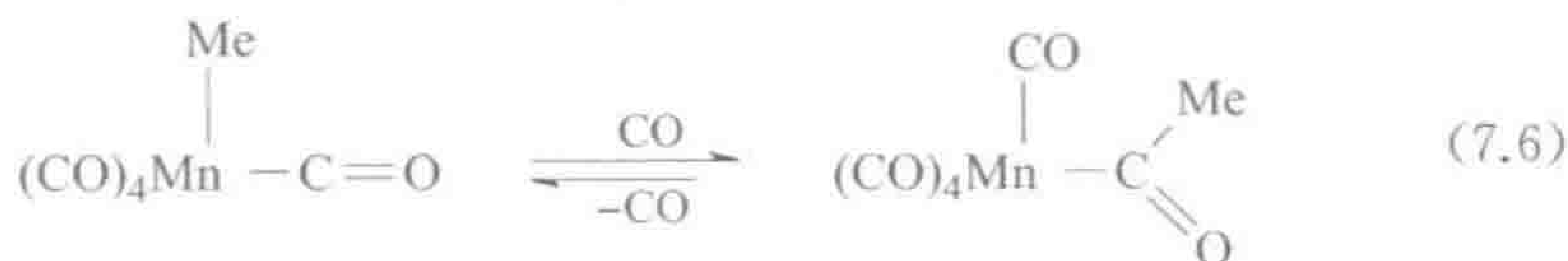


在一个有用的插入反应示意图中，X 配体带着它的 M—X 成键电子(如以 H^- 或 Me^- 的形式)迁移并进攻 A═B 配体的 π^*-轨道。在这一分子内亲核进攻 A═B 的反应中，迁移基团 R 仍保持其立体化学。这一示意图也解释了“迁移插入”(migratory insertion)这一经常用于该类反应的术语，反应中是 X 迁移到 A═B 基团上。组成 M—(A═B)键的一部分是反馈键，表现为 M 的 d_π 电子对部分转移到 A═B 的 π^*-轨道中；在插入反应中，M—X 的成键电子对完全转移到 A═B 的 π^*-轨道中。

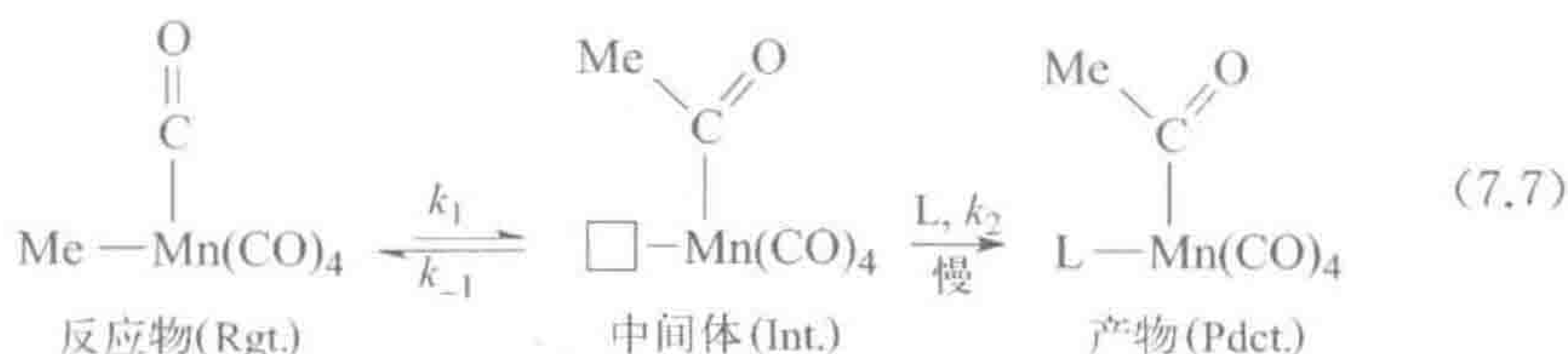
187

7.2　CO 的插入

CO 表现出很强的插入金属烷基键形成金属酰化物的趋势，人们已针对许多体系仔细研究过该反应。虽然具体细节可能并不一样，但大部分都遵循我们熟知的这一反应模式：



迁移插入反应的常规机理如式 7.7 所示。反应物(Rgt)的烷基迁移到 CO 上形成酰基中间体(Int.)，这一中间体被加入的配体 L 捕获形成最终产物(Pdct)。



该反应的动力学与解离型取代反应相像(4.4 节),除了反应中金属上的 2e 空配位是通过迁移插入,而不是配体的解离产生的。采用常规稳态方法的反应速率方程如式 7.8 所示。

$$速率=\frac{-d[Rgt]}{dt}=\frac{k_1k_2[L][Rgt]}{k_{-1}+k_2[L]} \tag{7.8}$$

有三种可能的体系[2],每一种都能在实际反应中找到相应的例子。

(1) 如果 k_{-1} 相对 $k_2[L]$ 非常小,则[L]项可消去,式 7.8 可简化为式 7.9。

188

$$速率=\frac{-d[Rgt]}{dt}=k_1[Rgt] \tag{7.9}$$

因为 k_{-1} 很小,加入的 L 总能捕获中间体,这意味着总反应的速率由 k_1 决定,反应即成为一级反应。

(2) 如果 k_{-1} 相对 $k_2[L]$ 非常大,式 7.8 可简化为式 7.10。

$$速率=\frac{-d[Rgt]}{dt}=\frac{k_1k_2[L][Rgt]}{k_{-1}} \tag{7.10}$$

在这种情况下,中间体几乎总是返回到反应物,因此反应的第二步,即配体 L 的进攻成为决速步骤,即得到二级动力学反应。

(3) 如果 k_{-1} 与 $k_2[L]$ 相当,那么情况比较复杂,速率方程通常用式 7.11 表达,其中引入了一个新的常数 k_{obs},用式 7.12 来定义。

$$速率=\frac{-d[Rgt]}{dt}=k_{obs}[Rgt] \tag{7.11}$$

$$k_{obs}=\frac{k_1k_2[L]}{k_{-1}+k_2[L]} \tag{7.12}$$

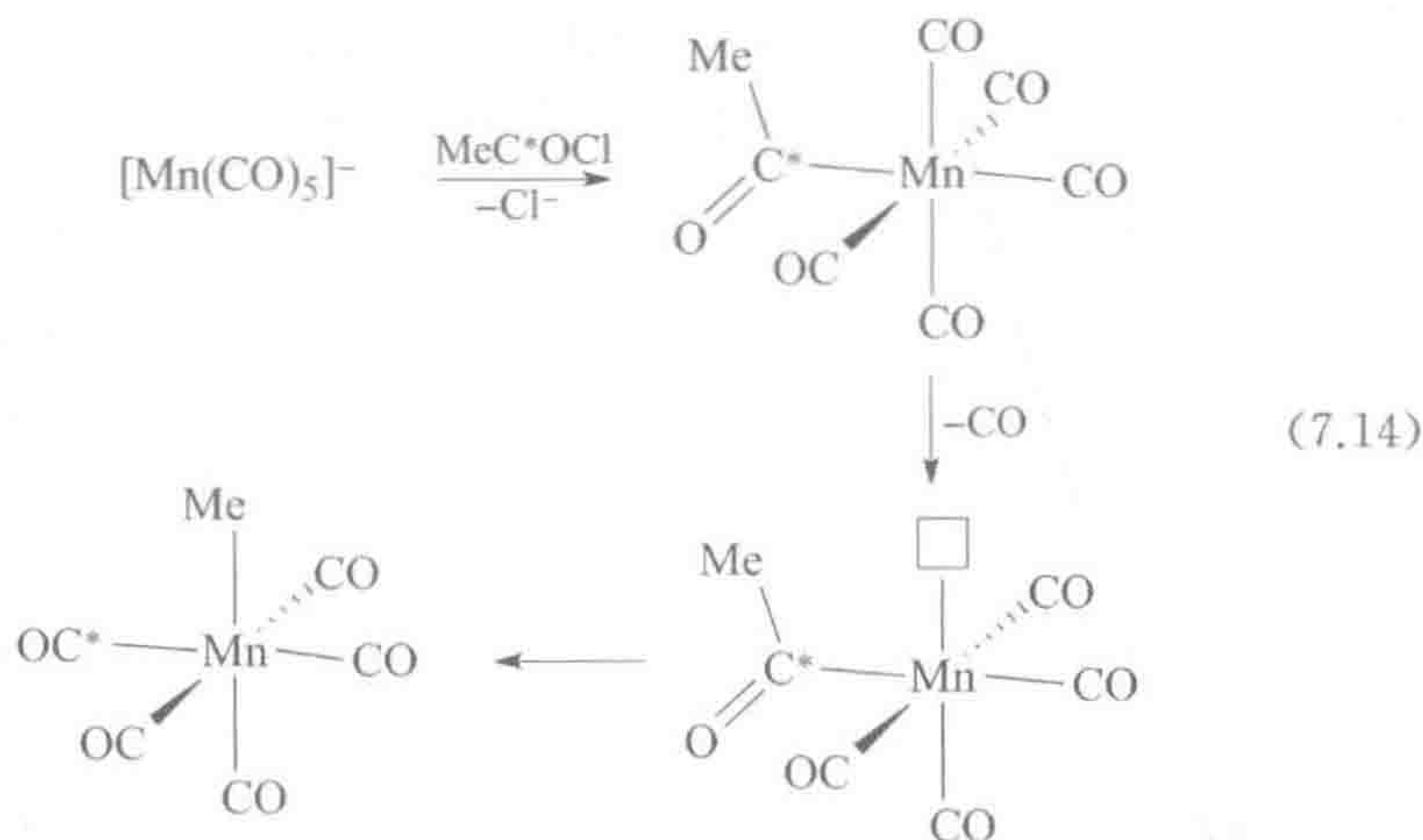
该情形下,中间体被 L 捕获的速率与逆迁移速率相当。这时可以用 $1/k_{obs}$ 对 $1/[L]$ 作图,截距为 $1/k_1$,斜率即为 $k_{-1}/(k_1k_2)$(式 7.13)。斜率除以截距得 k_{-1}/k_2,该数据反映出了中间体在正反应(k_2)和逆反应(k_{-1})之间的分配情况。

$$\frac{1}{k_{obs}}=\underbrace{\left(\frac{k_{-1}}{k_1k_2}\right)}_{斜率}\frac{1}{[L]}+\underbrace{\frac{1}{k_1}}_{截距} \tag{7.13}$$

当式 7.7 中引入的配体是 ^{13}CO 时,产物中仅含有一个标记的 CO,其与新形成的酰基成顺式。表明酰基最初在中间体空配位的顺式位置形成。利用 NMR 和 IR 光谱,可以确定标记的 CO 在产物中的位置。

从一个有用的常规策略的例子中,我们了解到可以通过研究逆反应来了

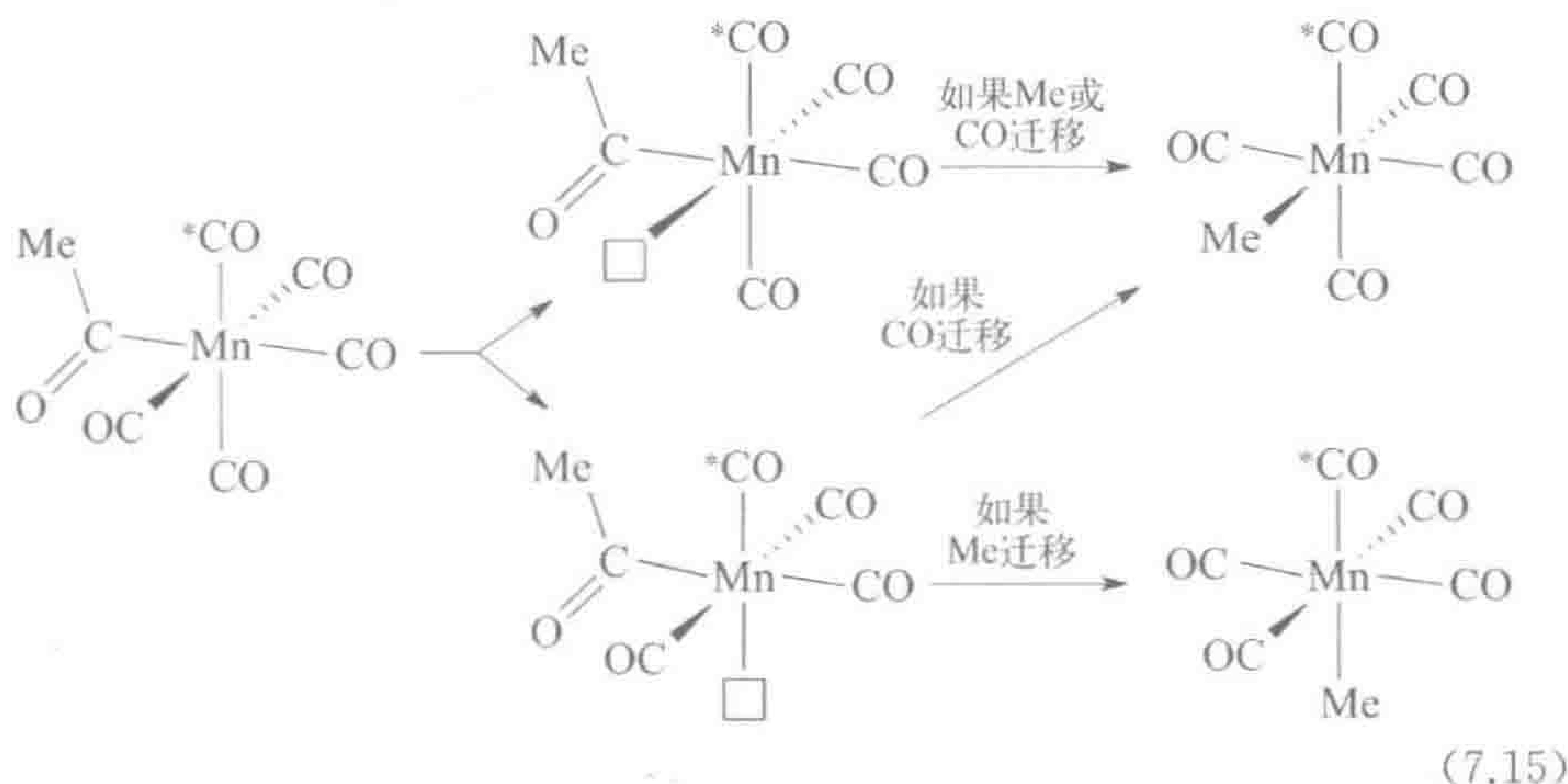
解正反应过程——这里，即 $Me^{13}COMn(CO)_5$ 中 CO 的 α-消除（式 7.14；$C^* = {}^{13}C$）。我们可以很容易地通过$[Mn(CO)_5]^-$与 $Me^{13}COCl$ 反应来标记酰基碳，并发现在 CO 发生 α-消除之后，产物中标记的 CO 处于甲基的顺式位置。



(7.14)

根据微观可逆性，一个热力学过程的正反应和逆反应必须遵循相同的途径。在这种情况下，如果在消除方向标记的 CO 最终与甲基处于顺式，那么在插入方向被甲基迁移插入的 CO 也必须与该甲基处于顺式。我们很幸运地观察到这些反应的动力学产物。如果后续产物中 CO 之间的置换很快，我们将不能推导出任何信息。

我们现在知道 Me 和 CO 在插入时必须互成顺式，但仍不知道是 Me 迁移到 CO 上还是正好相反。这也可以用可逆性原理去证明是 Me 而不是 CO 发生了迁移。为此，我们检查 *cis*-$(MeCO)Mn(CO)_4({}^{13}CO)$的 CO 消除，其结构中标记的 CO 与酰基成顺式。在消除过程中如果酰基的 CO 发生了迁移，那么产物中甲基仍留在原处即与标记 CO 互成顺式。如果甲基发生了迁移，相对于标记 CO，该甲基最终可以处于顺位，也可以处于反位，而这正是实际中所观察到的(式 7.15)。



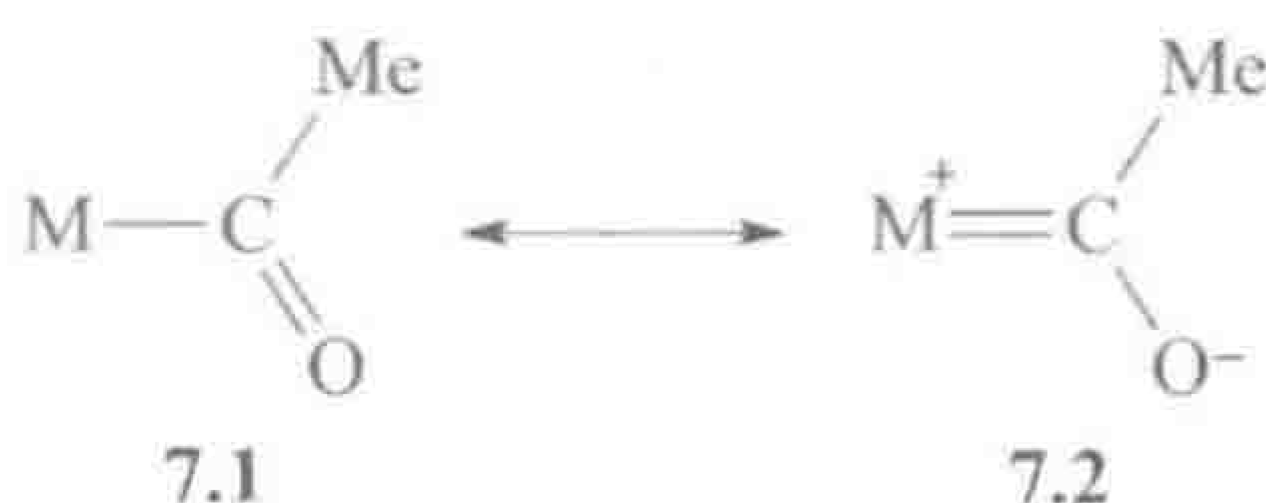
(7.15)

190

这一结果表明在插入方向上是甲基发生了迁移。该实验所需的 *cis* -(MeCO)$Mn(CO)_4$(^{13}CO)可以通过 4.7 节讨论的光解法来制备。发生 Me 迁移而不是 CO,仅是该类迁移插入反应的一个特征,并不能可靠地应用于其他体系,其中偶然会发现产物酰基出现在原来烷基的位置上。与该机理一致,在插入和消除反应中,烷基碳的立体化学均得以保留。

7.2.1 提高插入速率

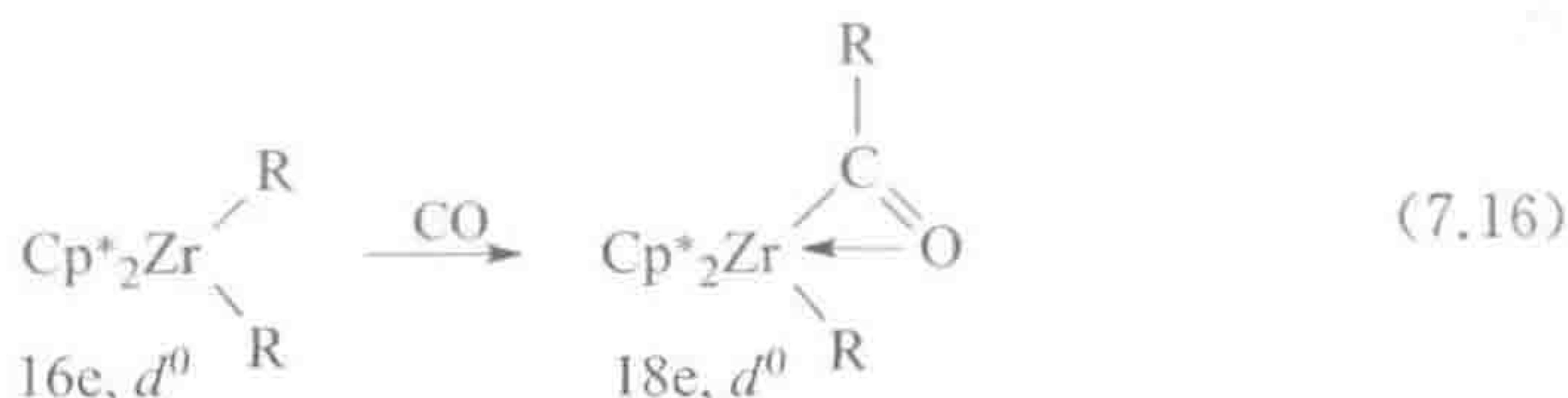
L_nM(Me)(CO)中的大位阻配体组 L_n 能促进插入反应,毋庸置疑是因为在产物 L_nM(COMe)中酰基只占据了一个配位点,立体位阻远小于在起始反应物 L_nM(Me)(CO)中占据两个配位点的烷基和羰基。如果 k_2 是较慢的一步,加入 Lewis 酸如 $AlCl_3$ 和 H^+ 能使反应速率提高 10^8 倍[3]。由于共振式 **7.2** 的存在,金属酰化物(**7.1**)在氧原子处的碱性比相应羰基配合物更强。通过与氧结合,Lewis 酸能稳定过渡态,加快 L 捕捉中间体的速率,从而使反应加快。另外,极性溶剂如丙酮也能显著增加反应速率。



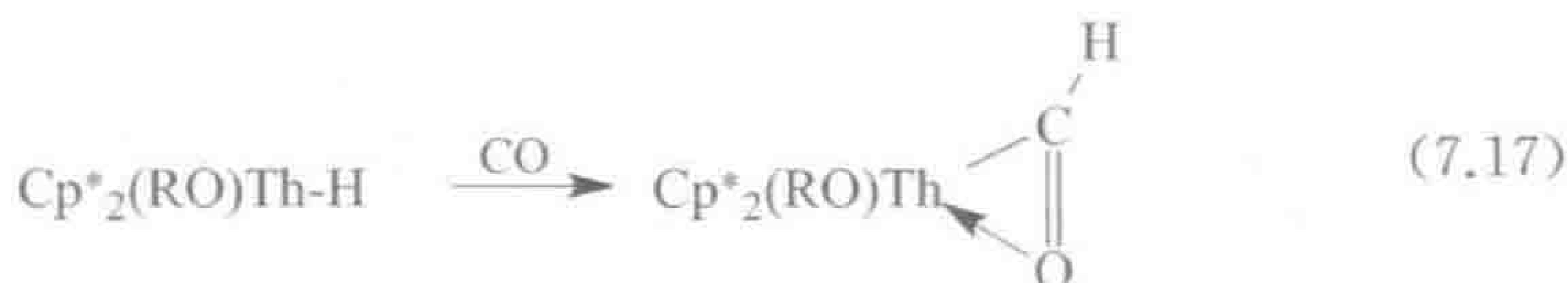
另一种促进插入反应的重要方法是金属的氧化[4]。通常 Cp$(CO)_2Fe^{II}$Me 的插入反应非常慢,但在−78℃乙腈中采用电化学方法或用 Ce(Ⅳ)盐使其发生 1e 氧化,可得到 17e Fe(Ⅲ)的酰化产物$[CpFe^{III}(MeCN)(CO)(COMe)]^+$,其中溶剂起到作为新加入配体的作用。由第 4 章我们知道 17e 的配合物很不稳定,但这里存在的另一种因素可能是氧化后金属的亲电性增加(π -碱性减弱),增强了 CO 碳的部分正电性。Me^- 向现在更缺电的 CO 碳上的迁移将更快。

前过渡金属是 Lewis 酸,倾向于与 O -给电子配体结合(d^0 金属的亲氧性,见 3.2 节)。因此,它们能作为自身的 Lewis 酸催化剂催化插入反应,产物是 η^2-酰化物(式 7.16)。

191



通过改变热力学因素使之更有利于加合物,这一影响甚至足以促进通常不易发生的 CO 插入到 M—H 键的反应,如式 7.17 所示。



(7.17)

在以上的每一个反应中，都假设了羰基配合物中间体的形成。但是 d^0 的 Zr(Ⅳ)和 Th(Ⅳ)都是弱的 π-碱，因此这些中间体必然很不稳定；出于补偿，有限的反馈作用使得 CO 对插入反应具有更高的活性。极少数情况下，CO 不经过与金属键合直接插入 M—R 键，如 Re(Ⅴ)烷基端氧化物，其高价态的 Re 很难用于键合 CO[5]。

7.2.2　表观插入

一个插入反应看上去是迁移的形式，实际上可能经历了完全不同的途径(式 7.18)。这里 MeO^-①是一个好的 π-电子给体，但却与 d^6 π-电子给体的金属键合，因此很容易以 MeO^- 的形式解离从而得到一对离子并在金属上留下 2e 的空配位。体系中存在的游离 CO 与该空配位结合，且由于金属上的正电荷导致 CO 碳原子接受亲核进攻的活性大大增强。所得产物是一种有趣的金属酯配合物(式 7.18)。



(7.18)

真正迁移插入 M—O 键也是可能的。对于 *trans*-[Pt(Me)(OMe)(dppe)]，CO 插入到 Pt—OMe 键中，对于[Ni(Me)(O-*p*-C_6H_4CN)(bipy)]，CO 则插入到 Ni—Me 键中。对于 Ni 配合物而言，M—Me 键比 M—OMe② 键强得多，但由于芳氧基羰基中更弱的 C—O 键，迁移插入 M—Me 键在最低限度上仍是有利的。对于 Pt 配合物，M—Me 和 M—OMe 键的强度相当，因此更强的甲氧基羰基中的 C—O 键有利于反应发生在 M—OMe 上[6]。

192

7.2.3　双插入

为什么甲基迁移插入 CO 后，反应就停止了？为什么生成的酰基不再迁移到另一个 CO 上形成 MeCOCO 配体？为了解其中的原因，我们可以采用 $[Mn(CO)_5]^-$ 与 MeCOCOCl 反应得到 $[MeCOCOMn(CO)_5]$，该配合物很容易且不可逆地消除 CO 生成 $MeCOMn(CO)_5$。这表明不能生成双插入产物，原因是相对于 $MeCOMn(CO)_5$+CO，双插入产物是热力学不稳定的。与金属

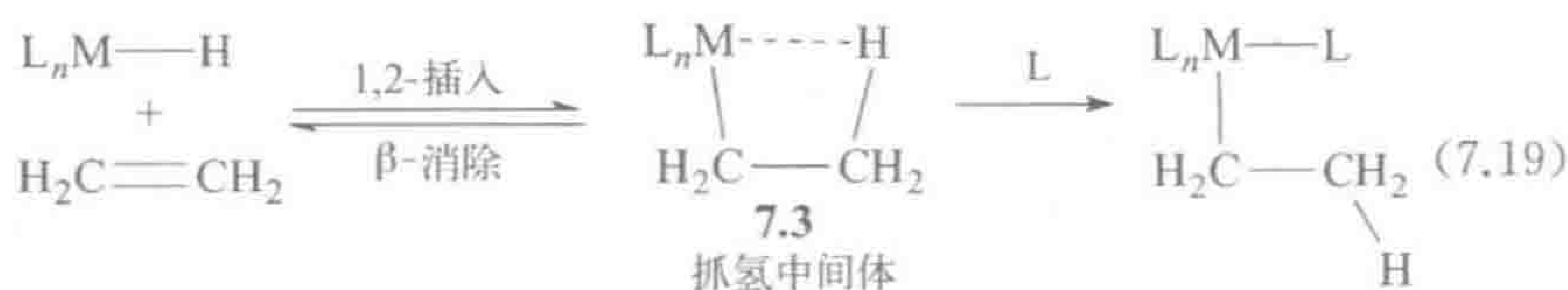
① 译者注：原著错误，根据上下文，应为 MeO。
② 译者注：原著有误，根据上下文，应为 OAr。

相连的—CHO和CF_3CO—基团也不可逆地消除CO得到M—H和M—CF_3配合物，意味着这些插入反应在热力学上不能发生。热力学能驱动这些消除反应是因为M—COMe、M—H、M—CF_3键均显著强于酰基消除CO后形成的M—CH_3。与CO相反，异氰化物能进行反复迁移插入得到$R(CNR)_mM$聚合物，m可高达100。$R(CO)_mM$的不稳定性与连续的δ^+羰基碳相邻有关；由于═NR的电负性小于═O，与CO相比，这一问题对于RNC没有这么严重。我们将在第11章讨论卡宾的1,1-插入反应。

7.3 烯烃的插入

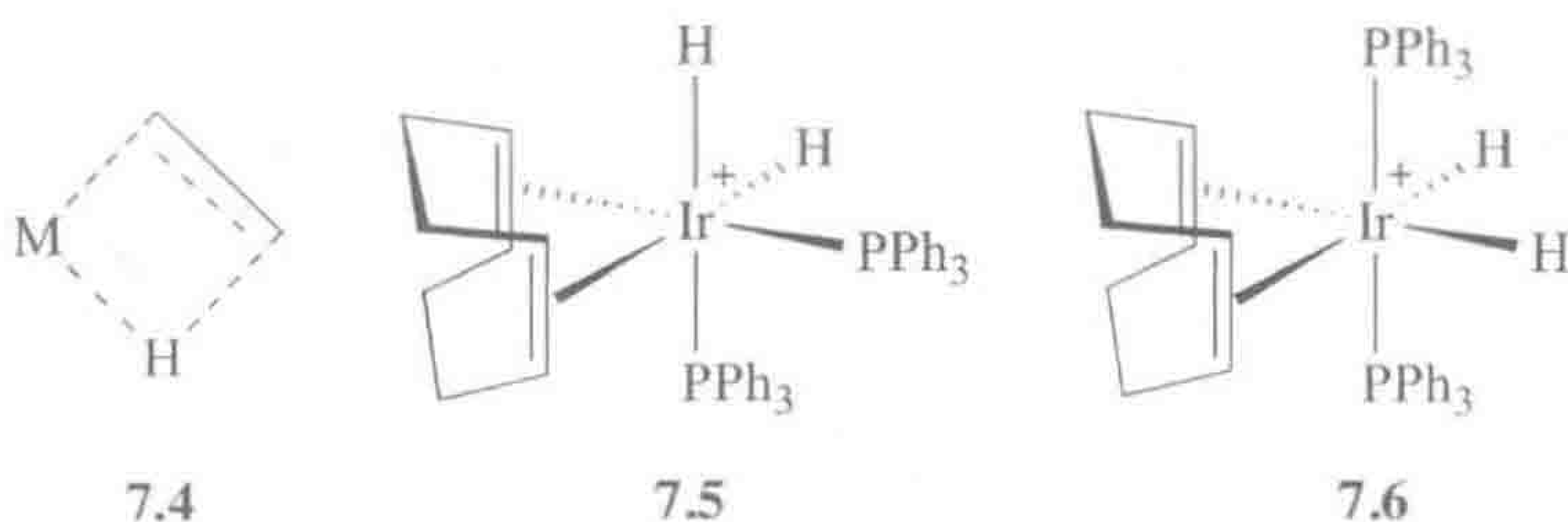
配位的烯烃插入M—H键导致生成金属烷基化物，并构成了众多催化反应中的关键一步(第9章)。例如，在商业上非常重要的烯烃聚合反应(第12章)就涉及烯烃反复插入聚合物增长链。

作为η^2-配体，烯烃能以我们所熟悉的β-消除反应逆反应的形式(式7.19)发生1,2-插入。一些插入反应生成抓氢键物种(**7.3**)而不是经典的金属烷基化物，也许抓氢物种**7.3**是处于插入M—H键过程中的结构。反应平衡的位置不仅取决于式7.19中是否有新加入的配体L能捕获烷基配合物，也显著取决于烯烃以及插入反应的热力学。对于简单烯烃，例如乙烯(式7.19)，平衡趋向于左边，相应金属烷基化物倾向于β-消除；但是对于烯烃如C_2F_4，由于形成强的M—R键，更有利于插入，产物金属烷基化物$L_nMCF_2CF_2H$不会发生β-消除。



193

插入反应的过渡态**7.4**与**7.3**类似，其M—C—C—H基本呈共平面排列，这意味着插入和消除反应均需要M—C—C—H体系成为共平面的。从3.1节我们知道可以通过形成一个非共面的M—C—C—H体系来稳定金属烷基化物使其不发生β-消除。同样的原理可以用来稳定金属烯烃氢配合物。配合物**7.5**进行插入反应的速率比**7.6**至少快40倍，尽管在两个配合物中烯烃和M—H都处于顺式，但**7.6**中M—C—C—H不处于同一平面。

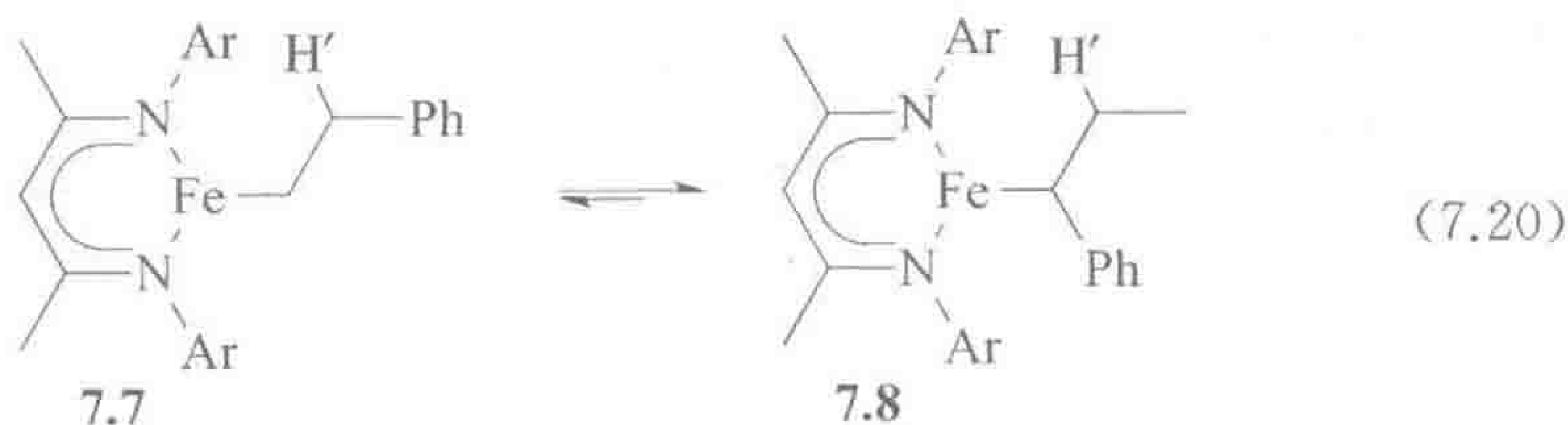


7.3.1　插入的区域化学

在 Cp_2ZrHCl 与烯烃的锆氢化反应中[7]，末端烯烃以反马氏（*anti*-Markovnikov）方向插入，形成稳定的金属伯烷基配合物。内烯烃如2-丁烯插入后则形成不稳定的金属仲烷基配合物，其发生β-消除生成1-丁烯和2-丁烯。然后1-丁烯能再次插入形成最终产物金属伯烷基配合物。这一点需要特别注意，因为自由的末端烯烃不如内烯烃稳定。出现这一结果是因为立体位阻因素导致伯烷基配合物热力学上比仲烷基配合物更稳定。金属伯烷基(R)配合物之后能通过多种方法实现其功能化得到大量的RX衍生物。锆氢化反应也适用于反应活性较低的底物，例如腈，Zr—H键可以加成到C≡N键的两侧[8]。

对于 $ArCH=CH_2$，尽管会产生不利的位阻因素，但占优势的 $L_nM—H$ 插入产物仍倾向于金属键合在苄基处；不仅仅苯基在插入时吸电子基团倾向位于α-碳上。存在两种区域异构体平衡时（式7.20）[9]，也偏好结构**7.8**，这说明它实际上是热力学产物。传统上人们认为之所以产生这一结果是因为**7.8**中新形成的M—C键强度大于**7.7**中的，但Jones[10]使大家注意到新生成的C—H′键的强度是一个关键因素。在**7.7**中，新生成的C—H′键是较弱的苄基型的，然而在**7.8**中新生成的C—H′键不再是苄基型的，其强度更高。**7.8**中新生成的苄位M—C键比**7.7**中的M—C键更弱，并没有曾经认为的那么强。以均裂的方式断开**7.8**中的M—C键能得到稳定的碳自由基，因此比断裂**7.7**中的M—C键要容易，因为后者形成的自由基并不特别稳定。尽管如此**7.8**仍是占优势的产物，也许是因为金属 d_π 轨道对C—Ar σ^*-轨道的反馈，使其M—C键比预期的要强一些；而这一点显然不利于**7.7**，因为其M—C键上没有电负性的取代基。同样的结论也适用于其他电负性取代基，比如—CN、—F和—CHO。这里反映出一个普遍的规律，即为了成功地解释反应趋势我们必须考虑所有键的断裂和形成。

194



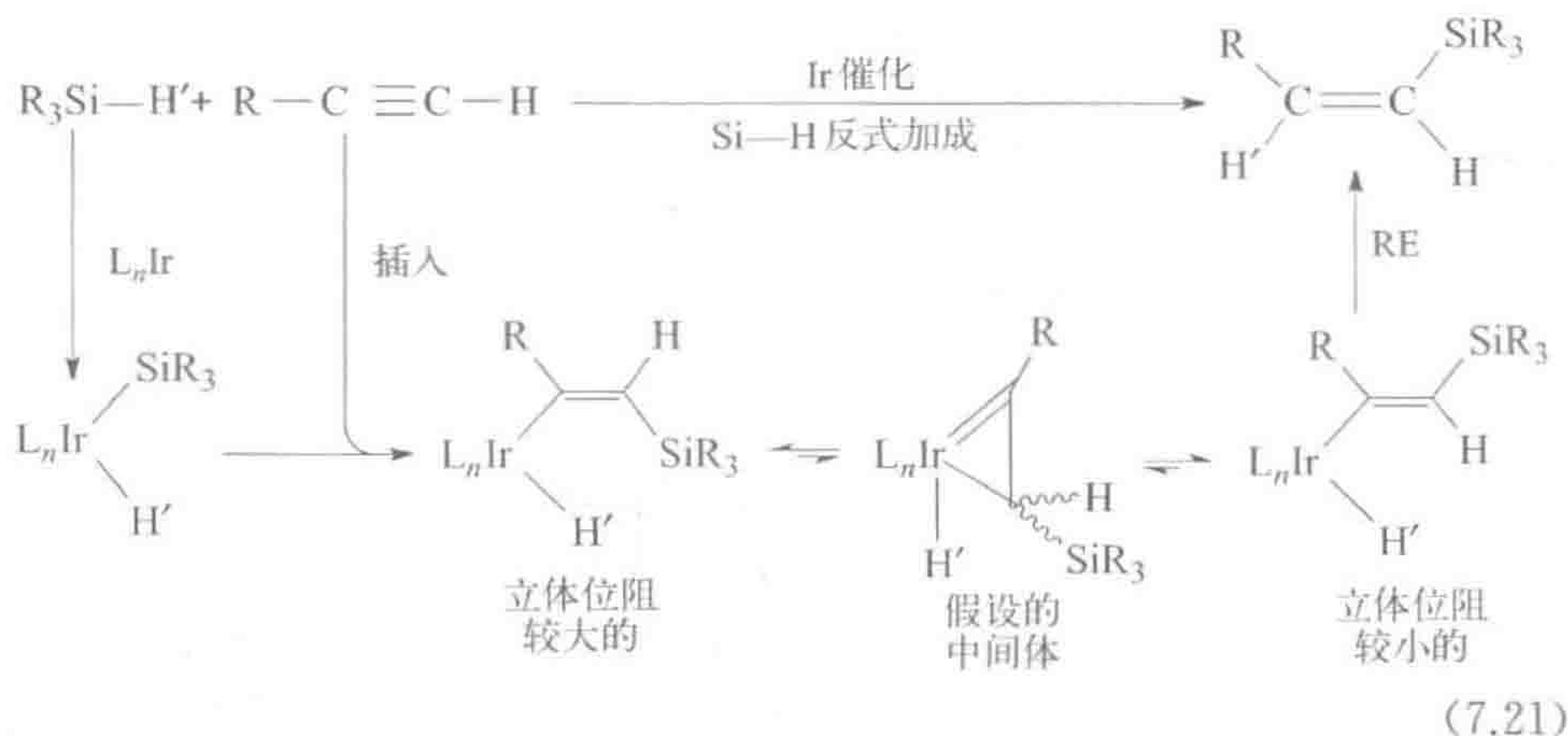
(7.20)

简单α-烯烃，其C=C双键两端电性没有明显的差别，所以插入时没有区域选择性，但在某些例子中位阻因素会导致某些偏好[11]。

7.3.2　顺式与表观反式插入

在常规的顺式插入中，两个碳的立体化学均保持不变。这一点对于炔烃

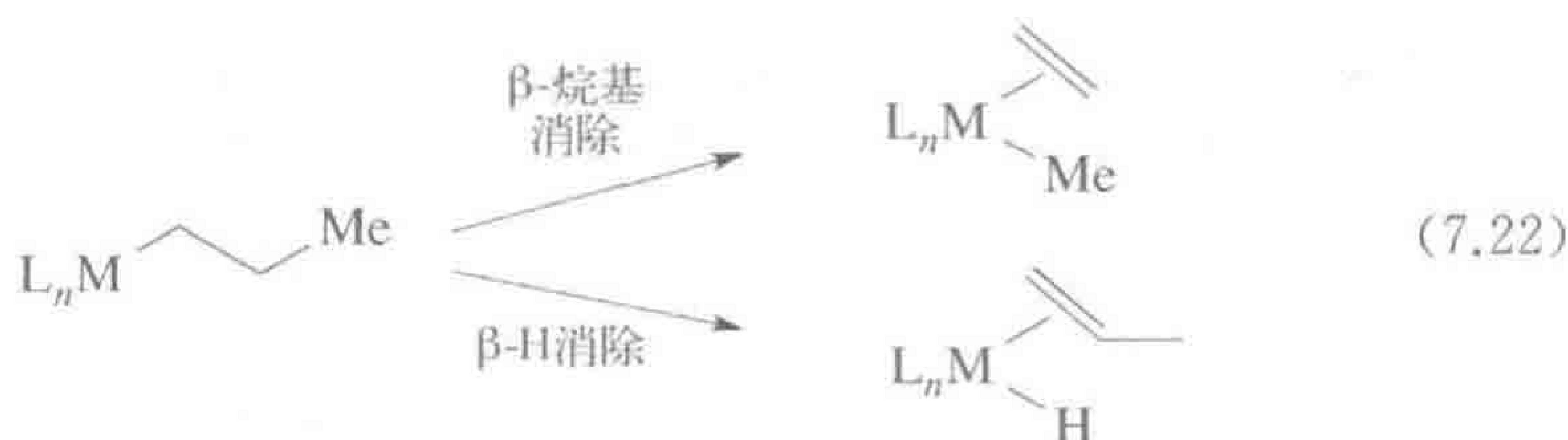
最容易观察到，形成的乙烯基配合物可以保持 M 和 H 的顺式构型。如果反应中最初形成的顺式乙烯基配合物为 16e 构型，它能通过 18e η^2-乙烯基结构重排成空间位阻更小的反式异构体。这一点导致许多 X—H 基团对炔烃进行表观的反式加成(式 7.21)[12]。



(7.21)

7.3.3 插入 M—R 与 M—H

由于热力学上的原因，CO 通常只插入 M—R 键，而不插入 M—H 键。与之相反，烯烃通常插入 M—H 键，插入 M—R 键的情况却不常见。该反应在热力学上仍然有利于插入 M—R，因此它的相对罕见必然是由于动力学因素。Brookhart 和 Templeton[13] 比较了乙烯插入$[Cp^*\{(MeO)_3P\}MR(C_2H_4)]^+$中 M—R 键的能垒，其中 R 是 H、Et，M 是 Rh、Co。涉及 M—H 的插入反应其能垒要低约 6～10 kcal/mol(表 7.1)。这对应于迁移能力之比 k_H/k_{Et} 为10^6～10^8。正如我们之前所了解的，涉及 M—H 的反应在动力学上几乎总是比涉及 M—R 的反应更容易发生。这意味着烯烃可能比 CO 具有更少的有利于插入反应的固有动力学因素。让我们看上述反应的逆反应(式 7.22)，即消除反应，我们看到烷基上的 β-氢消除在动力学上比 β-烷基消除容易得多，前者也生成热力学更稳定的产物，因此 β-烷基消除非常罕见就不足为奇了。在有些情况下能观察到 β-烷基消除，那么一定存在某些特殊的因素，使热力学或动力学或者两者同时都发生了改变。例如，对于 f 区金属，M—R 键强度与 M—H 键相当或更强，故 β-氢和 β-烷基消除的产物均能被观察到。



(7.22)

表7.1 R=H和Et时$[Cp^*\{(MeO)_3P\}MR(C_2H_4)]^+$的插入能垒(kcal/mol)对比[11]

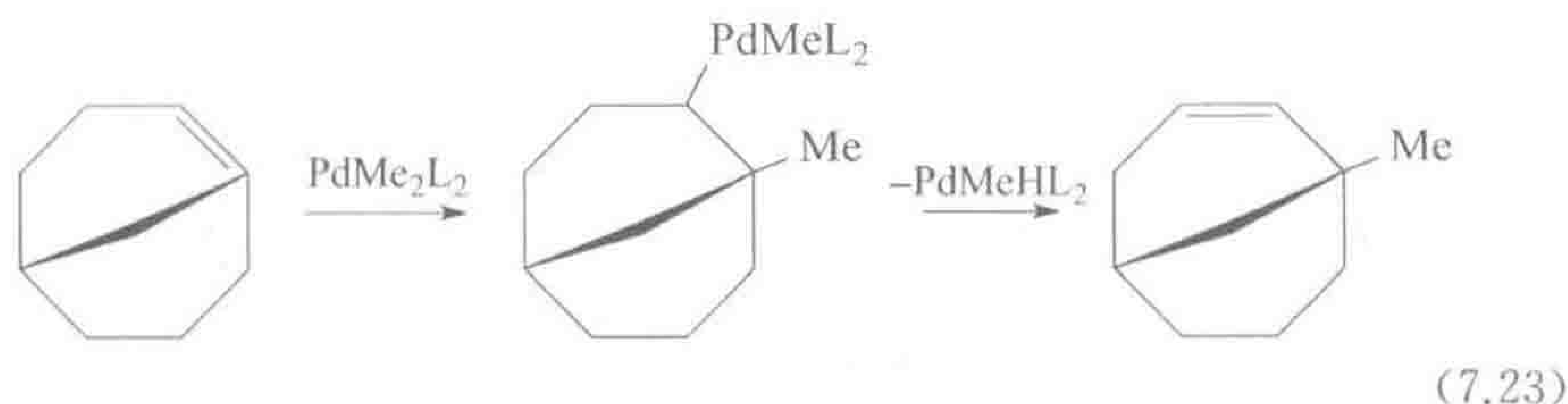
195

M	R=H①	R=Et②	差 值
Rh	12.2	22.4	10.2
Co	6~8(估计值)	14.3	6~8(估计值)

① ±0.1 kcal/mol。
② ±0.2 kcal/mol。

存在环张力,或者烯烃上具有电负性取代基,或者换成炔烃插入是其他一些能导致动力学或热力学偏向于插入反应的因素,如式7.23所示具有环张力桥头烯烃的插入反应。

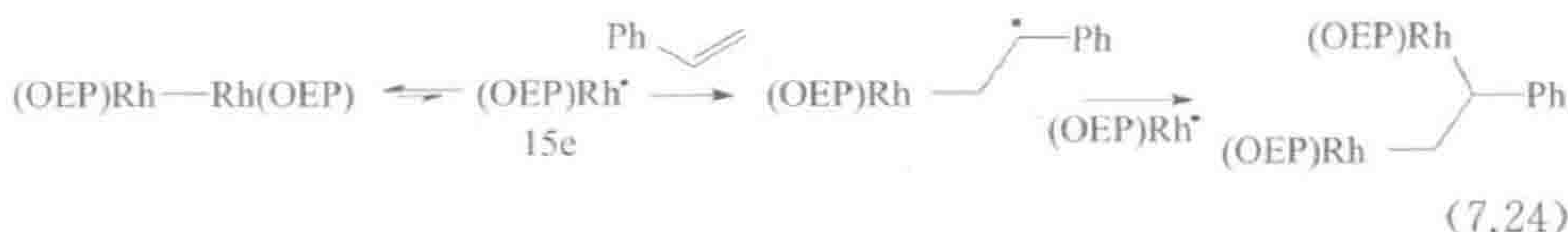
196



(7.23)

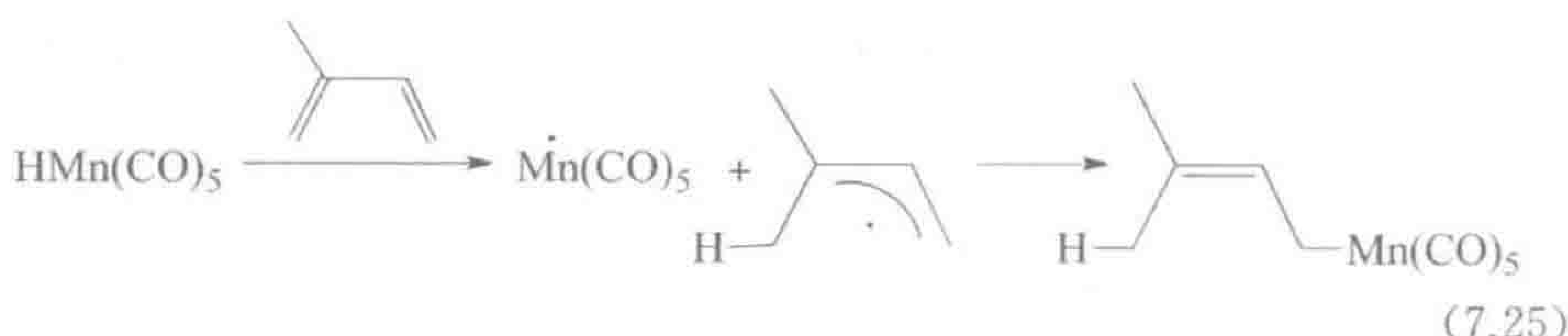
7.3.4 自由基路径

经由最初M—M键均裂生成15e的金属自由基[Rh(OEP)]·,苯乙烯能插入$[Rh(OEP)]_2$(OEP=八乙基卟啉)的M—M键,得到[PhCH(·)CH_2Rh(OEP)],通过苄基共振得以稳定,并如式7.24所示进一步反应。$[Rh(OEP)]_2$也能引发CH_2═CHCOOR的自由基光聚合,聚合过程中其中间体碳自由基重复加成到丙烯酸酯上,而不是如式7.24所示与金属自由基重新结合。



(7.24)

从5.2节和5.3节可知,丁二烯、丙二烯能与多种金属氢化物发生1,2-插入反应,但丁二烯也能与$HMn(CO)_5$反应发生表观的1,4-插入过程。由于该18e氢化物没有空配位且CO的解离很慢,因此对其提出了一个间接的反应机理:H原子发生迁移生成1,1-二甲基丙基自由基,随后被金属捕获(式7.25)。只有某些底物,如1,3-二烯能形成特别稳定的自由基(如烯丙基),才能发生此类反应;自由基路径导致的化学诱导动态核极化效应(CIDNP,第10章)有时也能在反应混合物的NMR谱图中观察到。



(7.25)

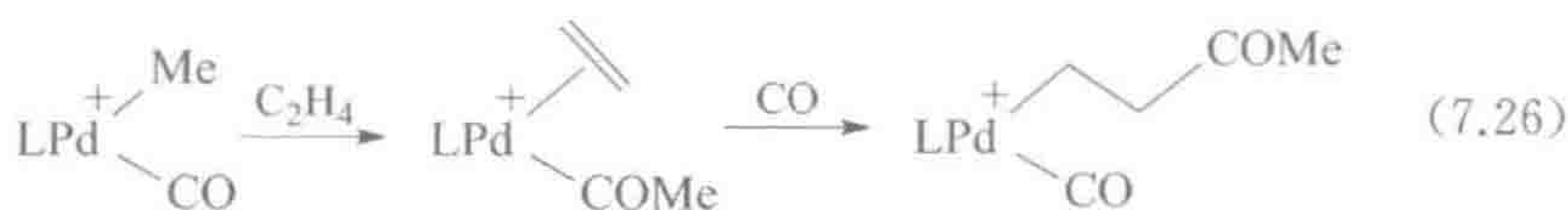
O_2插入(dipy)$PdMe_2$形成(dipy)PdMe(OOMe)的反应速率高度不具重复

197

性,这是因为自由基链由杂质引发,但加入自由基引发剂 AIBN 时,反应速率得以重复[14]。

7.3.5 CO/烯烃的交替插入

$[(phen)PdMe(CO)]^+$能使 CO 和乙烯发生共聚得到严格的交替共聚物$(CH_2CH_2CO)_n$[15]。由于可以对其羰基功能团进行有用的化学修饰,因此该聚合物具有实际应用价值。此外由于该聚合反应能实现 CO 与烯烃完美的交替插入,在机理方面也令人十分感兴趣。



(7.26)

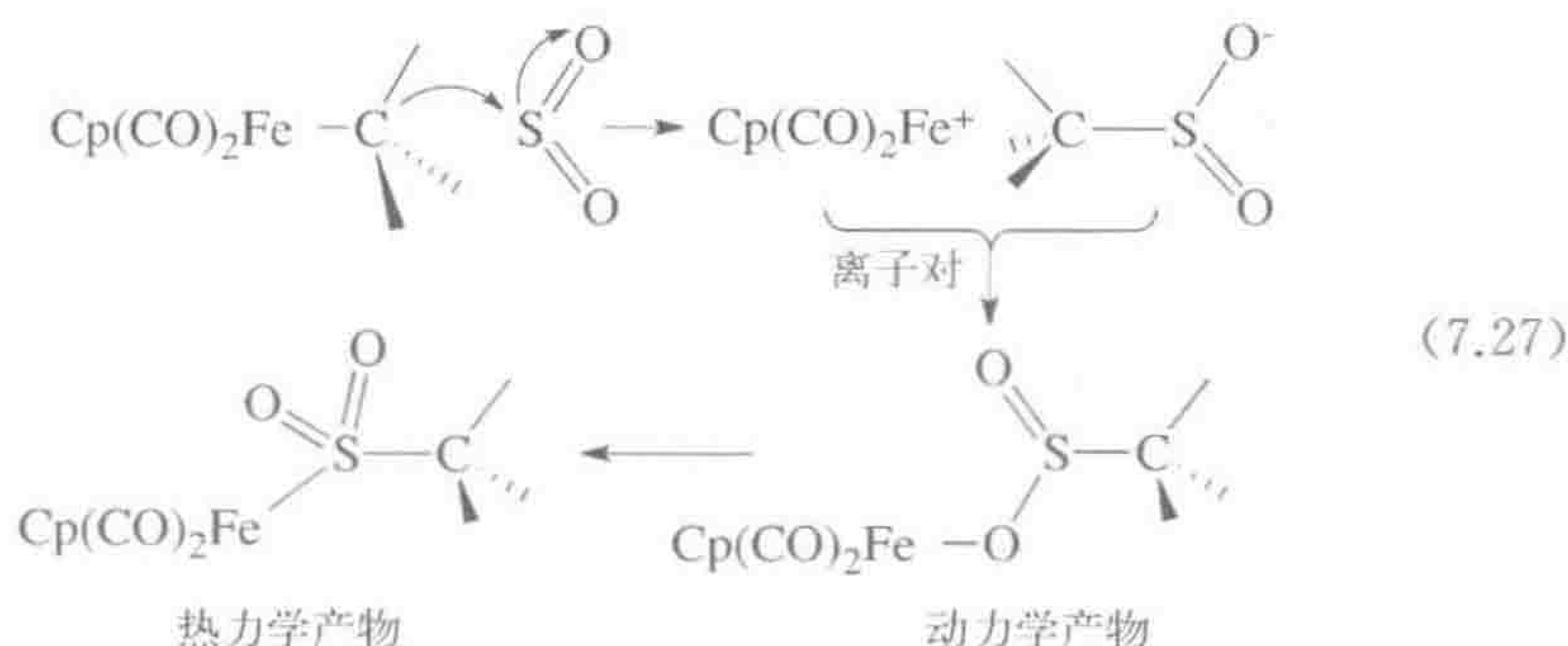
在可能涉及的错误插入中,由于 7.2 节中所讨论的热力学原因 CO 的双插入是禁阻的;而烯烃的双插入反应也比较少见,因为其固有的非常慢的反应速率以及催化剂对 CO 的高亲和性,两者综合起来使得相对于 CO 插入 M—R 键的反应,速率变为约 1/2 000。

7.4 外层插入反应

在某些情况下,A═B 键在插入前不需要与金属配位,甚至可以与 18e 的金属配合物发生反应。弱键合配体如 CO_2,就能以这种方式插入 M—H 键。亲核性的 H 配体首先进攻自由 CO_2的碳原子得到一个 16e 的 M^+片段和自由的 $HCOO^-$。然后甲酸根与金属成键形成 1,2 插入产物 M—OCHO。

与 CO_2相比,SO_2是更强的亲电试剂,也不需要空配位。如果 SO_2从相对于金属的一侧亲电进攻 18e 金属烷基化物的 α 碳,则形成碳原子处构型翻转的烷基亚磺酸根离子 RSO_2^-。该阴离子的负电荷主要集中在氧原子上,因此两种离子重新结合的动力学产物是通过氧键合的亚磺酸盐配合物就不足为奇了。另一方面,热力学产物通常是 S-键合的亚磺酸盐配合物,因为 S 更易于与软金属成键。这一过程构成了 SO_2的 1,2-插入(O-键合亚磺酸盐配合物)和 1,1-插入(S-键合)。

198



(7.27)

正如从该机理所预期的，引入大位阻烷基和吸电子取代基会使反应活性降低。通过对[$CpFe^*(CO)L\{CH_2C^*H(Me)Ph\}$]的 R, S 和 S, R 构型混合物实施交叉反应，其中 Fe 和 β-碳处是手性的，发现形成了很少量的交叉产物，即 R, R 和 S, S 构型的亚磺酸盐配合物。该结果表明中间体必然以配对离子的形式存在于反应中，同时中间体 Fe 阳离子的立体化学保持稳定。在极性相对较低的有机溶剂中，例如 CH_2Cl_2 中，离子发生配对的情况非常常见，在溶液中配对离子具有明确的结构，这种配对甚至能影响反应的结果[16]。O_2 能插入 M—H 键得到 M—O—O—H；在有些情况下，可以识别出 O_2 通过形成 M・和・O—O—H 进行攫氢的机理[17]。有关 CO_2 的插入将在第 12.3 节中讨论。

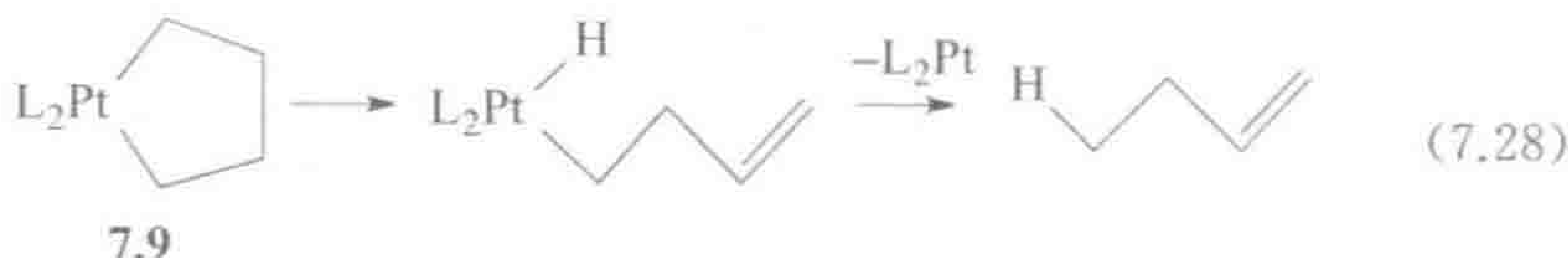
7.5 α-, β-, γ-和 δ-消除

7.5.1 β-消除

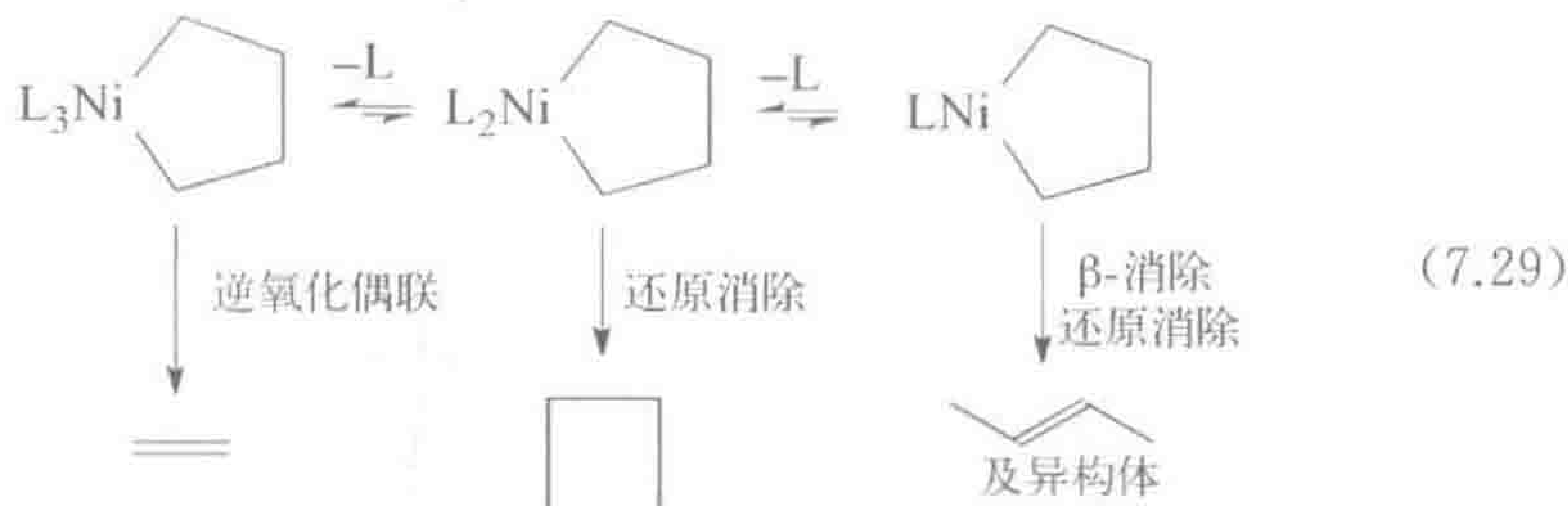
继续我们在 3.1 节中关于 β-消除的讨论，这里进一步了解该反应的动力学。18e 的配合物必须失去一个配体为消除反应提供一个空配位，但这一过程可能是决速步骤，也可能不是。在任何一种情况下，过量配体的加入均使空配位被淬灭而抑制消除反应。$L_nMC_2H_5$ 与 $L_nMC_2D_5$ 消除反应速率明显的同位素效应 k_H/K_D 说明消除反应自身是决速步骤，因为 C—H(D)键的断裂在慢反应步骤中必然是重要的。

16e 配合物中，有一个 2e 的空配位可用于 β-消除。例如，16e 的 d^8 *trans*-[PdL_2Et_2]配合物($L=PR_3$)能经 18e 过渡态发生 β-消除而分解，但在 *trans*-[PtL_2Bu_2]发生消除时，仍然需要膦配体 PR_3 的解离，其从 16e 而不是 18e 结构发生消除的倾向性显著高于 Pd(Ⅱ)物种[18]。相关的金属环状配合物 **7.9** 发生 β-消除的速率为[PtL_2Bu_2]的 $1/10^4$，这可能是因为很难形成共平面的 M—C—C—H 排列(式 7.28)。

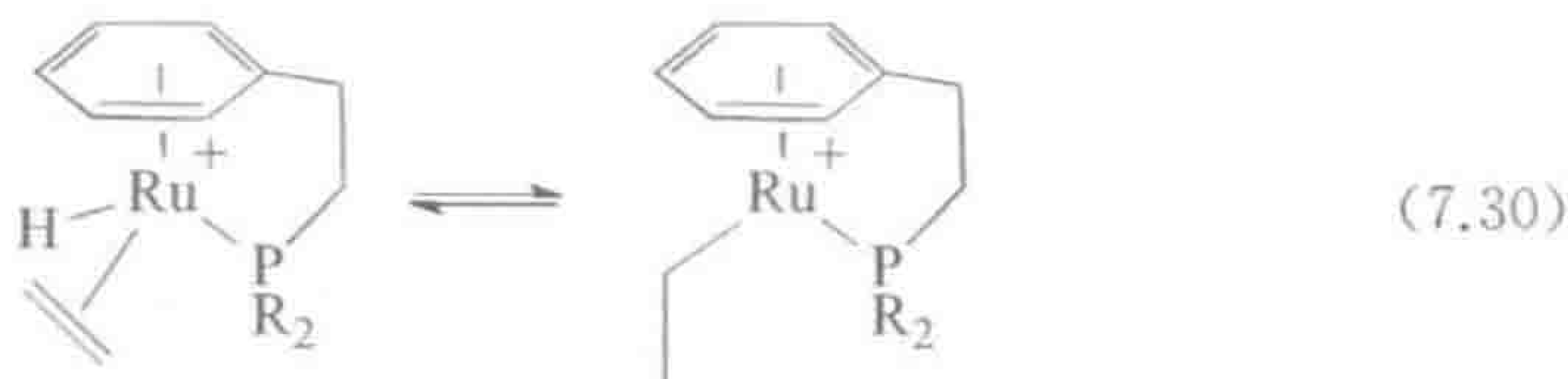
199



对于一系列类似的 Ni 配合物，在外部膦配体存在或不存在时，有三种不同的分解途径，每一种途径分别形成 14e、16e 或 18e 的不同中间体结构（式 7.29）。



金属烷基化物和它的消除产物金属烯烃氢化物偶尔也能在平衡反应中同时观察到（式 7.30）[19]。



烷氧基配合物容易发生 β-消除反应得到酮或者醛，这也解释了为什么碱性异丙醇能通过式 3.27 所示路线将许多金属卤化物还原成金属氢化物，并同时形成丙酮。金属氨基化物（amide）和胺类配合物（amine）①也能发生 β-消除得到亚胺，但反应速度较慢[20]。

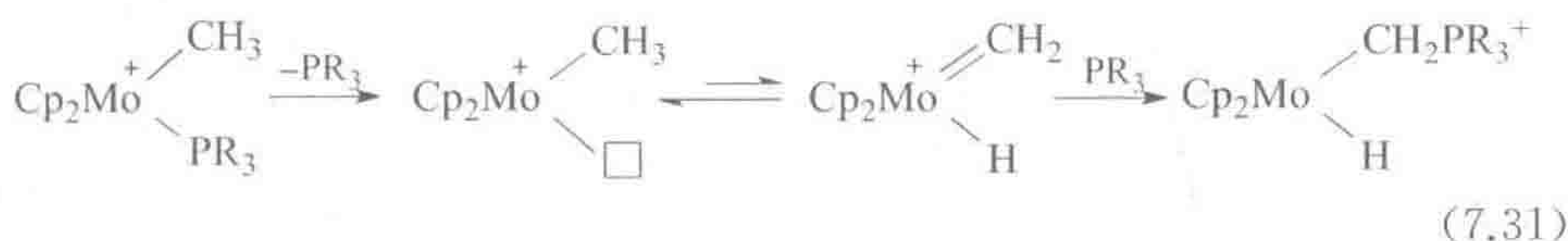
7.5.2　α-消除

α-消除反应在没有 β-H 的金属烷基化物中比较常见，它是 1,1-插入反应的逆反应（式 7.14）。没有 β-H、不能发生 β-消除，L_nM—Me 只能发生 α-消除生成亚甲基氢化物 $L_nM(=CH_2)H$。任何 β-消除过程均形成烯烃，作为一个稳定的分子，能从金属上解离下来；而 α-H 消除形成的亚烷基配体其游离形式不能稳定存在，因此不能发生解离。与相应的甲基配合物相比，亚甲基氢配合物热力学不稳定，因而很罕见；但在反应中 α-消除仍然能可逆地发生。正是因为这一原因，α-消除过程没有 β-消除表征的清楚。对 Mo 和 Ta 烷基配合物的同位素交换研究发现，甚至在同时具有 α-H 和 β-H 时，消除 α-H

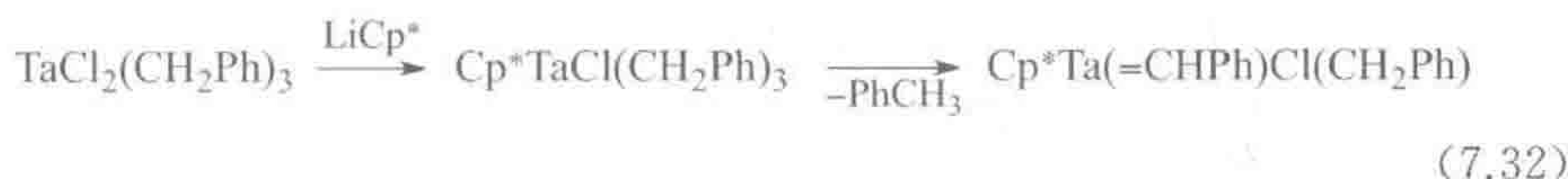
200

① 译者注：经核对原始文献[20]，仅涉及金属氨基化物的 β-消除，没有涉及胺类配合物。

最高能比消除β-H快10^6倍[21]。配位不饱和的甲基配合物能与亚甲基氢化物共存于反应平衡中[22]，后者可以通过亲核进攻卡宾碳(式7.31)或者利用第二个烷基通过还原消除反应除去氢配体来捕获(式7.32)。



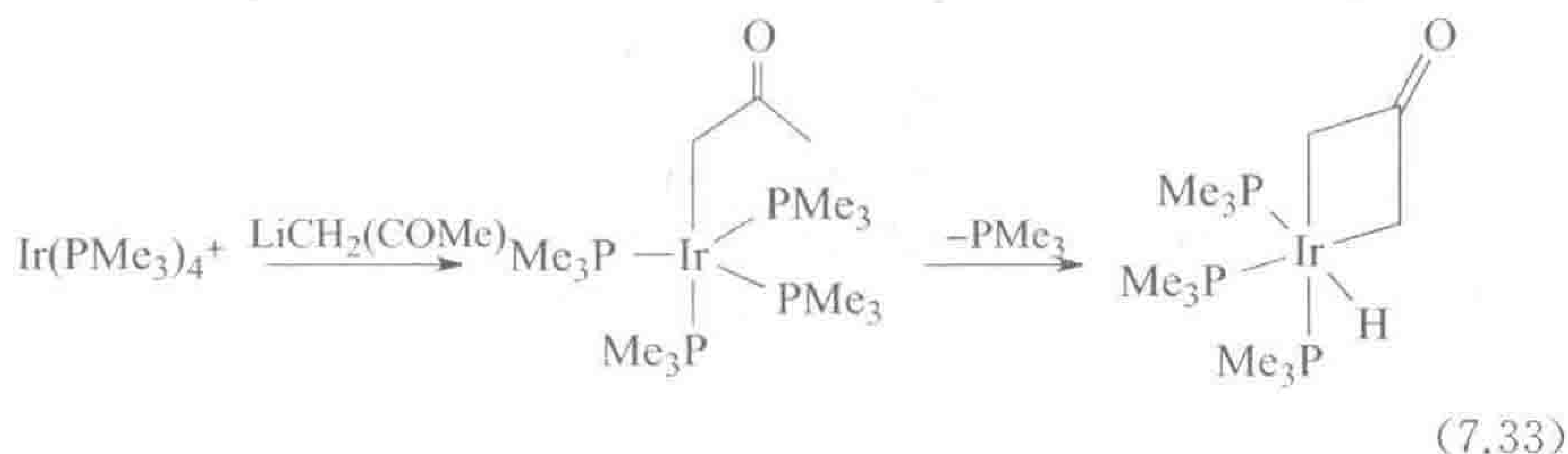
(7.31)



(7.32)

7.5.3　其他类型的消除反应

有很大一部分其他配体，可能没有β-H，但含有γ-或δ-H，因此也能发生γ-或δ-消除得到环状产物(式7.33)。



(7.33)

- η^1-配体如CO发生1,1-插入反应；η^2-配体如C_2H_4发生1,2-插入反应。每类反应中X配体都从M迁移到L上(式7.1和式7.2)。
- 在动力学上X=H时的插入反应比X=R时的更为有利，但对于CO，插入M—H的反应在热力学上是不利的(7.1节和7.2节)。

参考文献

1. A. J. Pontiggia, A. B. Chaplin, and A. S. Weller, *J. Organometal. Chem.*, **696**, 2870, 2011.
2. A. Derecskei-Kovacs and D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2078, 2000.
3. K. Fukumoto and H. Nakazawa, *J. Organometal. Chem.*, **693**, 1968, 2008; M. Rubina, M. Conley, and V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5818, 2006.
4. Z. X. Cao, S. Q. Niu, and M. B. Hall, *J. Phys. Chem., A* **104**, 7324, 2000.
5. C. P. Lilly, P. D. Boyle, and E. A. Ison, *Organometallics*, **31**, 4295, 2012.

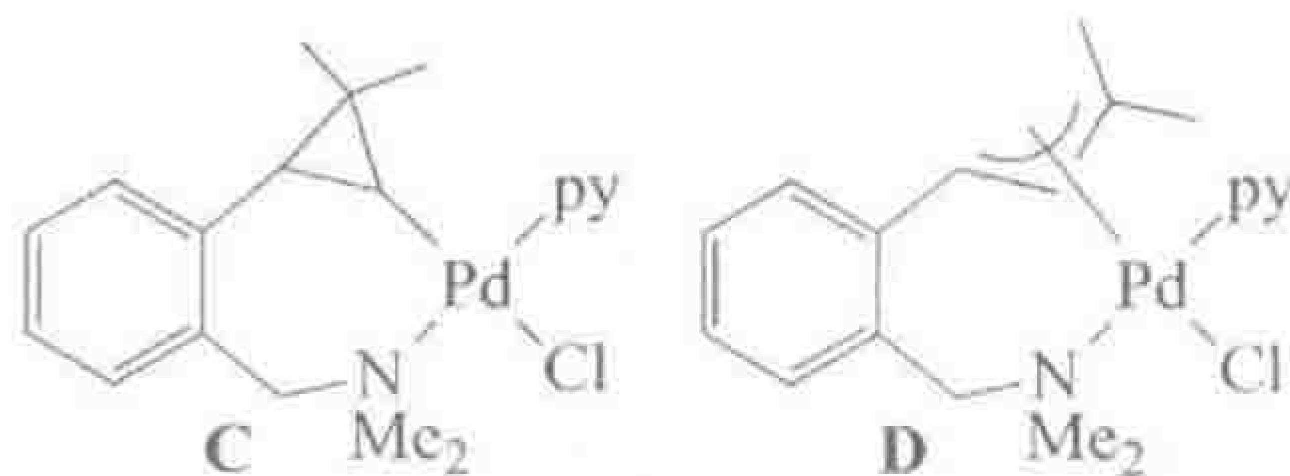
6. S. A. Macgregor and G. W. Neave, *Organometallics,* **23**, 891, 2004.
7. Y. H. Zhang, R. J. Keaton, and L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 8746, 2003.
8. C. Lu, Q. Xiao, and P. E. Floreancig, *Org. Lett.,* **12**, 5112, 2010.
9. J. Vela, S. Vaddadi, T. R. Cundari, J. M. Smith, E. A. Gregory, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, and P. L. Holland, *Organometallics,* **23**, 5226, 2004.
10. M. E. Evans, T. Li, A. J. Vetter, R. D. Rieth, and W. D. Jones, *J. Org. Chem.,* **74**, 6907, 2009; G. Choi, J. Morris, W. W. Brennessel, and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.,* **134**, 9276, 2012 and personal communication, 2012.
11. E. A. Standley and T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.,* **135**, 1585, 2013.
12. R. H. Crabtree, *New J. Chem.,* **27**, 771, 2003.
13. L. Luan, P. S. White, M. Brookhart, and J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.,* **112**, 8190, 1990.
14. L. Boisvert, M. C. Denney, S. Kloek Hanson, and K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.,* **131**, 15802, 2009.
15. C. Lu and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.,* **124**, 5272, 2002.
16. A. Macchioni, *Chem. Rev.,* **105**, 2039, 2005.
17. M. M. Konnick, N. Decharin, B. V. Popp, and S. S. Stahl, *Chem. Sci.,* **2**, 326, 2011.
18. J. Zhao, H. Hesslink, and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.,* **123**, 7220, 2001.
19. K. Umezawa-Vizzini and T. R. Lee, *Organometallics,* **23**, 1448, 2004.
20. J. Louie, F. Paul, and J. F. Hartwig, *Organometallics,* **15**, 2794, 1996.
21. R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mosch-Zanetti, K. Y. Shih, M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, and W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.,* **119**, 11876, 1997.
22. H. Hamilton and J. R. Shapley, *Organometallics,* **19**, 761, 2000.

思 考 题

7.1 推测下列反应产物的结构(如果能发生反应的话):(a) $CpRu(CO)_2Me+PPh_3$;(b) Cp_2ZrHCl+丁二烯;(c) $CpFe(CO)_2Me+SO_2$;(d) $Mn(CO)_5CF_3+CO$。

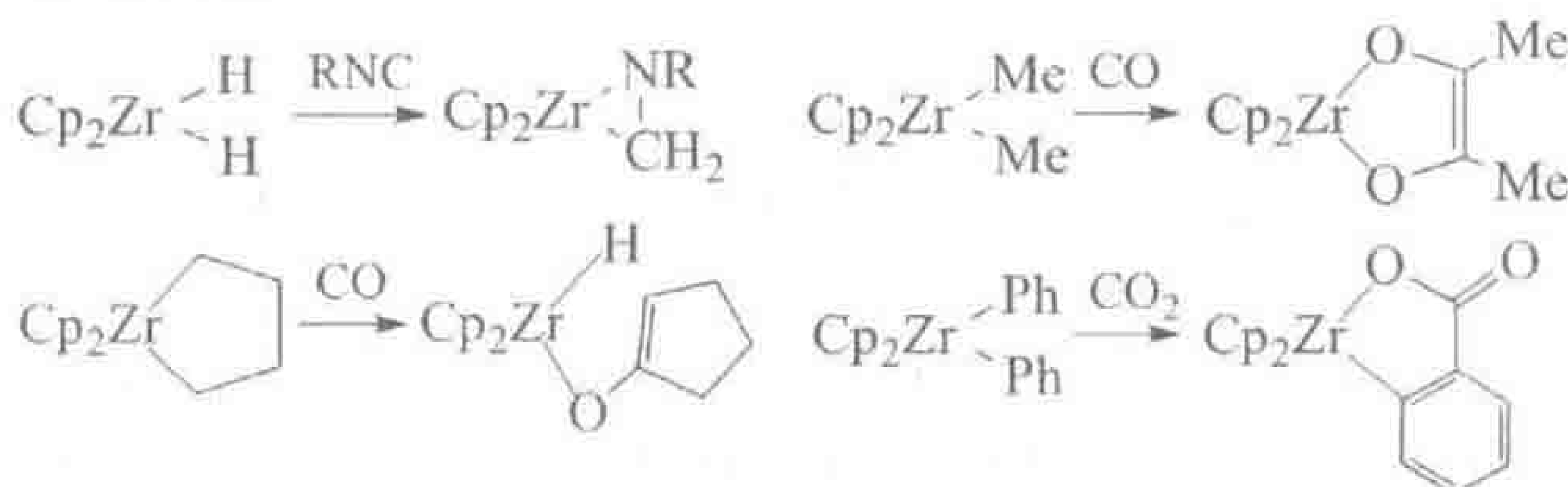
202

7.2 Me_2NCH_2Ph 与 $PdCl_2$ 反应得到 **A**,然后 **A** 与 2,2-二甲基环丙烯和吡啶反应得到 **C** 和 **D** 的混合物。指出 **A** 的结构并解释发生了什么反应。为什么用 Me_2NPh 时不能得到类似 **A** 的产物,为什么 **A** 不能插入乙烯?



7.3 在 $TiMe_4$ 的高温热解反应中,同时检测到乙烯和甲烷生成,请解释原因。

7.4 写出下列反应的机理:



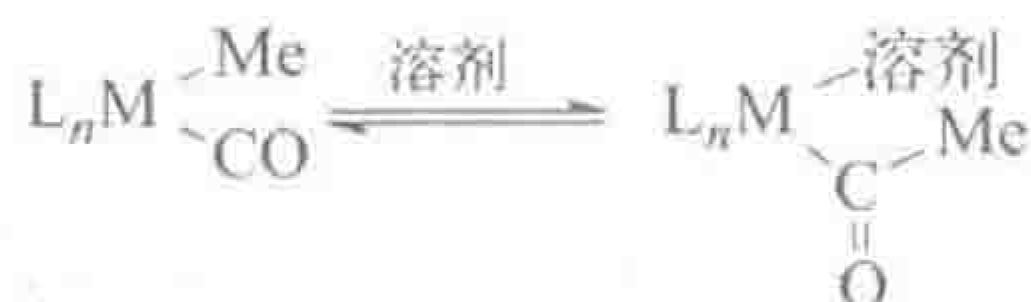
7.5　*trans* - $PdAr_2L_2$(**A**, Ar=*m* - tolyl, L=PEt_2Ph)与 MeI 反应得到 75%的间二甲苯和 25%的 3,3′-联甲苯。请解释这些产物是怎样形成的,并列出反应中可能的含钯产物。**A** 与 CD_3I 在 d_0- $PdMeIL_2$(**B**)存在时反应,同时得到 d_0-和 d_3-间二甲苯。**A** 也可以和 **B** 反应得到间二甲苯和 3,3′-联甲苯。第二个反应的结果如何帮你优化反应机理?

7.6　$[Cp^*Co\{P(OMe)_3\}Et]^+$ 中,金属与乙基的 β- H 存在抓氢键作用。画出其结构式。该化合物与乙烯反应形成聚乙烯,请问该反应是如何进行的? $RhCl_3$/EtOH 以及其他后过渡金属体系通常催化乙烯二聚得到丁烯的混合物。假定铑(I)氢化物是二聚反应的活性催化剂,请假设反应的机理。并请指出和解释这两个体系的关键性差异。

7.7　设计一个不能发生 β-消除的烷基配体(不要列举正文中已经提到的,尽可能原创)。设计第二个配体,可以是烷基或芳基取代的烷基,预计该配体不能发生 β-消除,但高度倾向于发生 β- C—C 键的断裂,产物将可能具有何种结构?

203

7.8　假设存在以下平衡:



如何通过改变 L、M 以及溶剂使反应平衡(a) 向右进行,(b) 向左进行?

7.9　*trans* - $PtCl(CH_2CMe_3)\{P(C_5H_9)_3\}_2$受热后生成 1,1 -二甲基环丙烷。请问反应机理最可能是什么,反应中生成的含 Pt 产物是什么? 如果用—CH_2Nb(Nb=1 -降冰片基)代替新戊基,则得到 CH_3Nb。请问反应中可能生成了何种金属配合物作为其他产物?

7.10　在单核金属配合物中,几乎总是能观察到乙基的 β-消除,而不是 α-消除得到亚乙基氢化物 $L_nM(=CHCH_3)H$。簇合物如 $HOs_3(CO)_{10}(Et)$,更易发生 α-消除得到桥联亚乙基化合物 $H_2Os_3(CO)_{10}(\eta^1, \mu^2-CHCH_3)$,而不是 β-消除。请解释产生这种差异的原因。

7.11　考虑 7.2 节中提到的三个潜在的能使 CO 插入反应加速的因素:空间位阻、Lewis 酸、氧化。对于每一个因素,试讨论在下列不同情况下能否使总反应速率增加? (a) 一级反应;(b) 二级反应;(c) 介于二者之间的中间情况;(d) 如式 7.18 所示的表观插入。

第 8 章

[204]

加成和攫取反应

在还原消除或迁移插入反应中，配体的转化发生在金属的配位层内部。本章我们来了解一些发生在金属配位层外部的过程，反应中外部试剂的进攻发生在配体上，不需要与金属先行键合。

8.1 引言

进攻试剂可以是亲核试剂也可以是亲电试剂，但由于这里讨论的原因，亲核试剂的反应其可控性要好得多，且通常具有应用性。当金属片段 $L_nM—L'$ 是一个弱的 π-碱，但同时是好的 σ-酸时，例如金属配合物具有一个净正电荷或者键合了吸电子配体时，对 L' 的亲核进攻是有利的。在这种情况下，配体 L' 的电子云密度降低到一定程度，以至于亲核试剂 Nu^-（如 LiMe、OH^-）能对其进行进攻。当金属是一个弱的 σ-酸、强的 π-碱时，例如配合物具有一个净负电荷、低氧化态和好的给电子配体 L 时，亲电进攻是有利的。配体 L' 的电子云密度通过反馈作用而显著增强，以至于转变成易受亲电试剂 E^+（H^+、MeI 等）进攻。

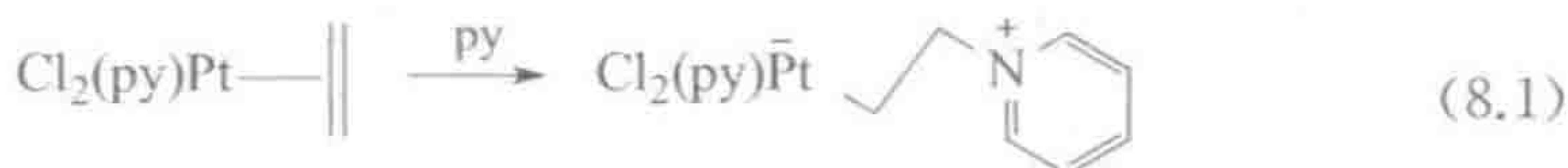
[205]

亲电和亲核试剂都能进行加成或攫取反应。在加成反应中，进攻试剂与 L' 共价相连，新转化的配体仍保留在金属上。在攫取反应中，进攻试剂剥离一部分或整个配体 L'，并离开金属的配位层。亲核试剂攫取阳离子碎片，如 H^+、Me^+，而亲电试剂攫取阴离子碎片，如 H^-、Cl^-。通常，与亲电试剂反应会在配合物上产生一个正电荷，然后能接受亲核试剂的进攻。在式 8.10 中，我们将看到一个轮流 Nu^-/E^+ 反应的例子；式 8.17 则显示了相反试剂顺序的例子。

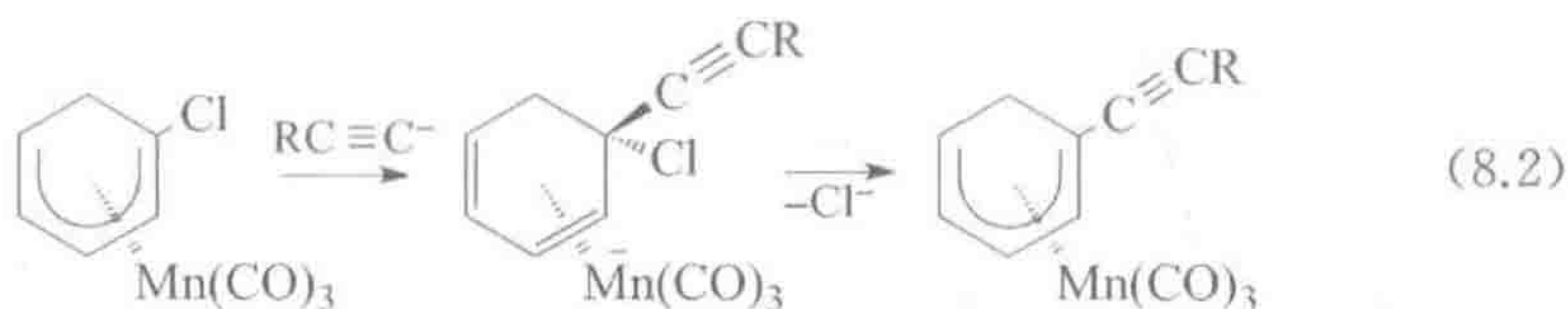
式 8.1～式 8.9 列举了一些具体的反应和试剂。在式 8.1 和式 8.2 中，由于亲核试剂从所加成的碳上取代了金属，从而降低了配体的齿合度。在式 8.2 中，将一个 η^5-L_2X 配体转化成了 η^4-L_2 型配体，为保持金属价电子数的零净变化，金属配合物的净电荷数扣除了 1。一般而言，在亲核加成过程中 L_nX 配体转化成 L_n 配体，而 L_n 配体转化成 $L_{n-1}X$ 配体。与之相反，亲电试剂能增加所加成配体的齿合度（式 8.6 和式 8.7）。对配体的亲电进攻会使该配体上的电子云密度降低，但通常能通过金属孤对电子对它的进攻而得到补偿。例如，在式 8.7 中 η^4-L_2 型二烯配体转变成 η^5-L_2X 型戊二烯基配体。与此同时，配合物增加了一个净正电荷，但总价电子数不变。一般而言，该过程中 L_nX 配体转

化成 L_{n+1} 配体，而 L_n 配体转化成 L_nX 配体。式 8.3 和式 8.4 表明 H^+ 的亲核攫取反应其实就是一个简单的配体去质子化反应。用碘化物从 Pt(Ⅳ)上亲核攫取甲基正离子是图 6.2 所示还原消除机理的关键步骤。

(1) 亲核加成[1]：

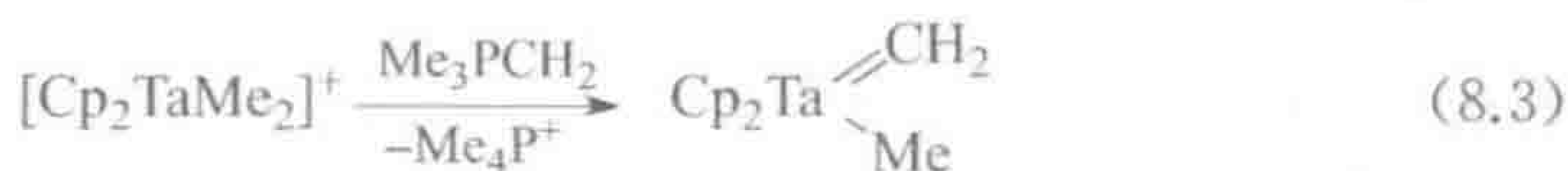


(8.1)



(8.2)

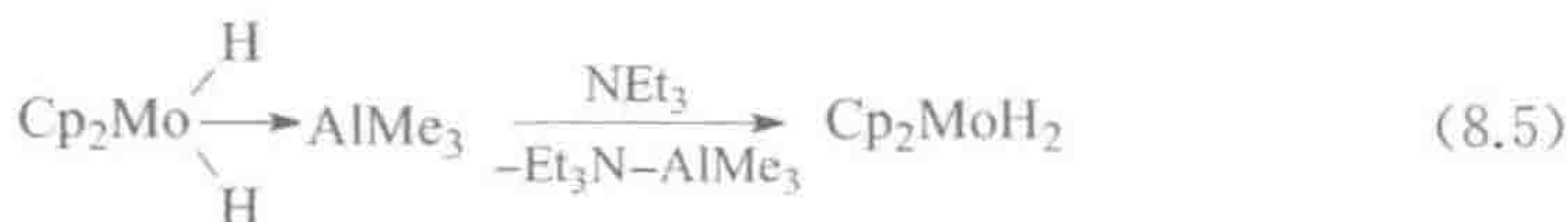
(2) 亲核攫取[2]：



(8.3)

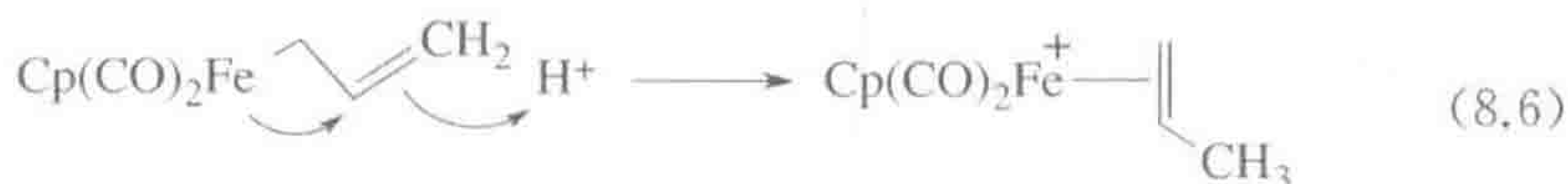


(8.4)

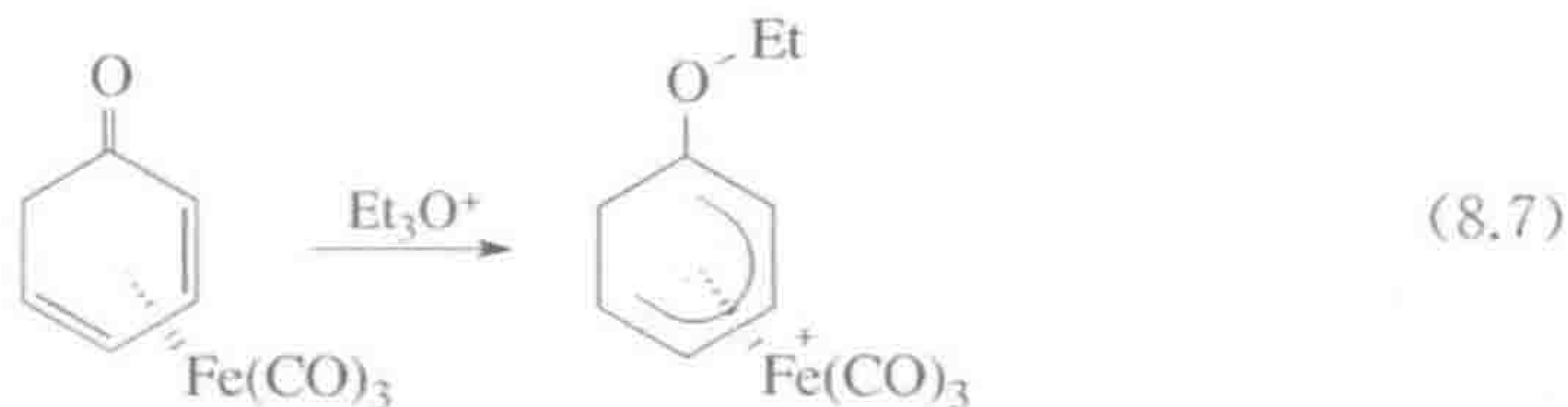


(8.5)

(3) 亲电加成[3]：

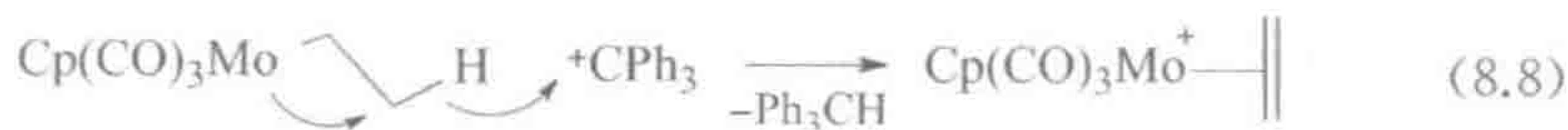


(8.6)

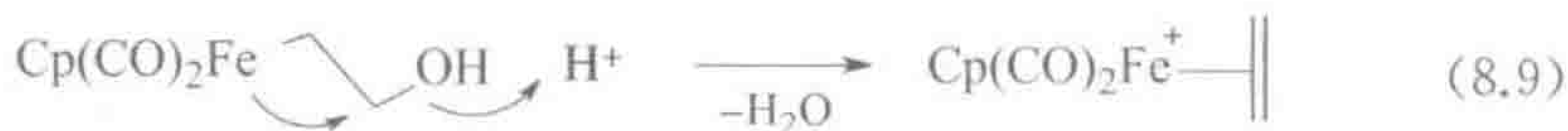


(8.7)

(4) 亲电攫取[4]：



(8.8)



(8.9)

进攻通常更倾向于发生在金属而不是配体上。对于亲核试剂，这是一个

206

简单的缔合型取代反应(4.5 节)，它可以使现有配体被置换。如果最初金属配合物为 16 电子，那么亲核进攻可能直接发生在金属上；如果是 18 电子，通常必须先离去一个配体。因此对于 18 电子的金属配合物，亲核试剂更趋向于进攻配体而不是金属。在式 8.1 中，吡啶是一个潜在的 2e 配体，但它不会进攻金属，因为 Pt(Ⅱ)不易形成 18 电子构型。通过进攻配体，亲核试剂没有使金属的电子数增加。

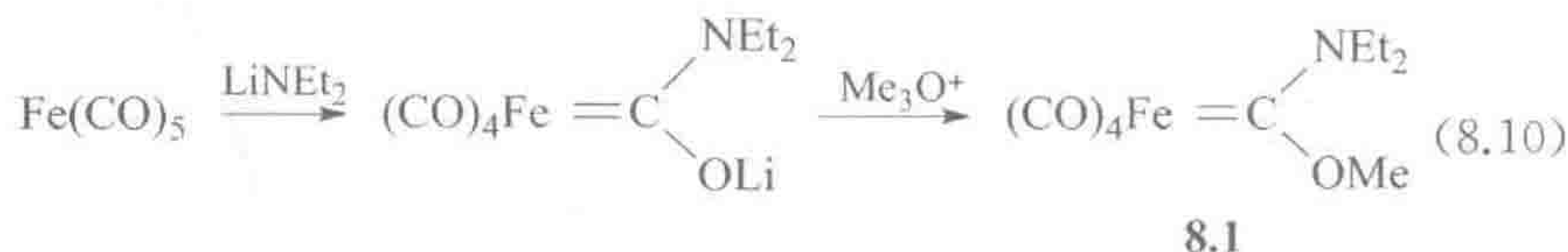
对于亲电试剂，情况却是不同的。作为一个 0 电子的试剂，无论是进攻金属还是配体，亲电试剂都不会使金属的电子数增加。甚至对于 18 电子的配合物，除金属上没有孤对电子的 d^0 配合物以外，对金属的亲电进攻总是一种可能的途径。当然，大的亲电试剂，如 Ph_3C^+，可能会由于空间位阻的原因阻碍它直接进攻金属。这种选择性的缺乏使得亲电进攻的用处不大。

207

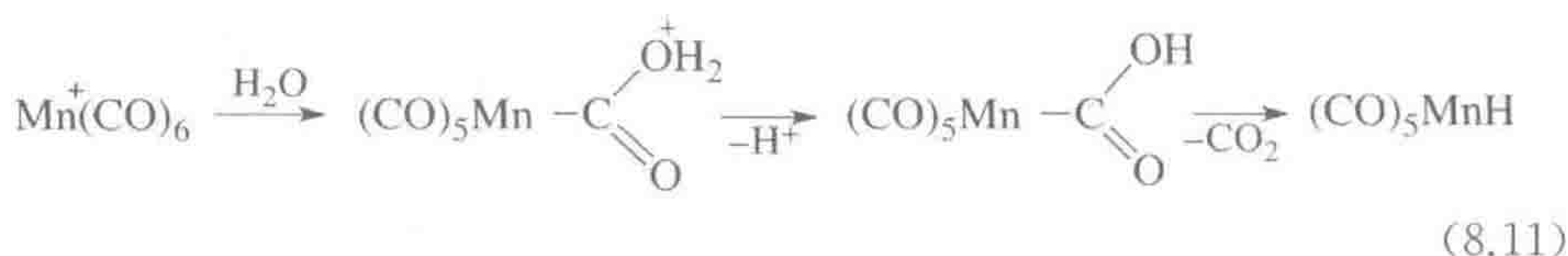
有机自由基是第三类能发生加成和攫取反应的试剂，但目前对它们反应的了解仍然有限，尚未得到广泛的应用。自由基是典型的反应瞬态，因此它的加成和攫取反应倾向于只是一条多步反应路线中的一部分(16.2 节)。

8.2　对 CO 的亲核加成

CO 与弱 π-碱性的金属配位时，CO 碳原子对亲核进攻变得非常敏感[5]；由于 L 向 M 的 σ-电子给予无法通过 M 对 L 的反馈作用得到补偿，所以 CO 碳变得带部分正电荷。现在，有机锂 RLi 可以将大量的金属羰基配合物转化为相应的阴离子酰基配合物。得到的净负电荷促进了对酰基氧的亲电加成而生成 Fischer 卡宾(杂原子稳定的)配合物 **8.1**。式 8.10 也显示了合成策略中的一种通用模式——轮流的亲核和亲电进攻。第一种类型的加成使体系准备好接受另一种的进攻。

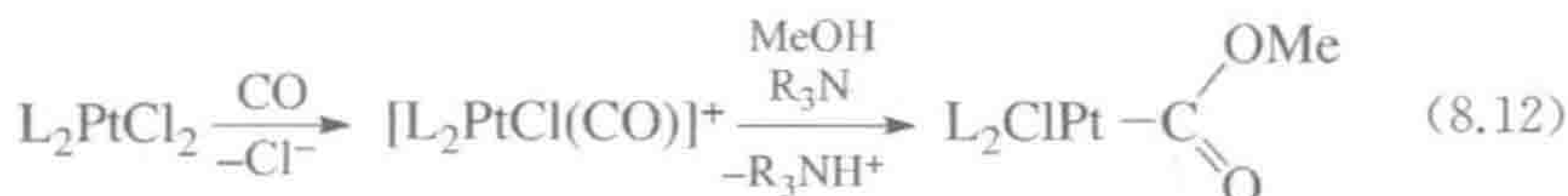


$[Mn(CO)_6]^+$ 上的正电荷使它比 $[Mn(CO)_6]$ 更容易接受亲核进攻。氢氧化物甚至水都能进攻配位的 CO 得到一个不稳定的金属羧酸配合物中间体，随后该中间体经 β-消除分解成 CO_2 和金属氢化物(式 8.11)。这是一种有效的用来从金属上消除 CO 的方法。用甲醇而不是水进行亲核进攻时，则得到金属酯配合物 $L_nM(COOR)$，由于没有 β 氢，因此能稳定存在。



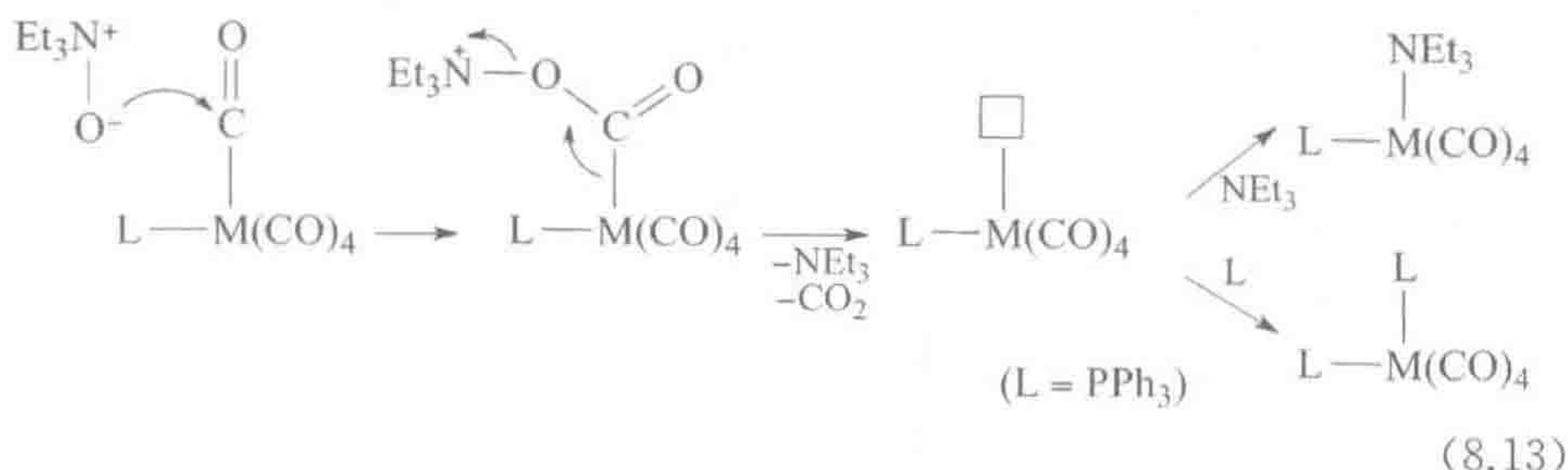
在式 8.12 的第一步中，极性溶剂有利于 Cl^- 而不是 PPh_3（=L）的解离。金属上因此得到的 1+离子电荷使 CO 活化，由此能继续接受 MeOH 的亲核进攻。酸能质子化甲氧基，导致失去一分子甲醇，从而使上述加成反应逆向进行。这一甲氧基攫取反应是一个亲核加成被亲电攫取所逆转的例子，同时也显示了轮流 Nu^-/E^+ 反应策略是如何失败的，也许仅因为使用了一些不妥当的后处理条件。例如，为了中和反应中过量的亲核试剂而加入过量的酸会导致亲核加成产物返回为起始原料。

208



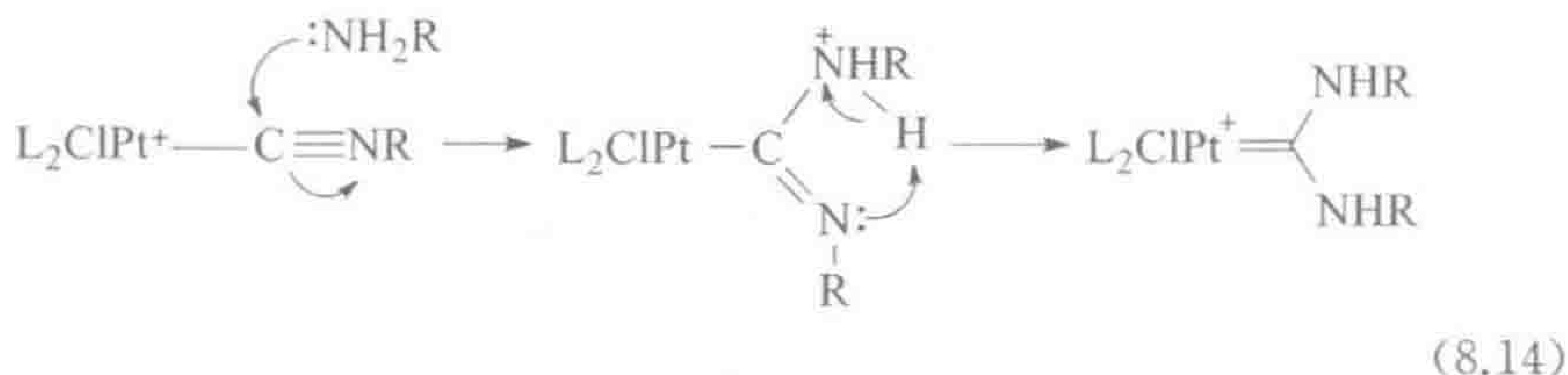
(8.12)

在第 4 章中我们了解到 Et_3NO 能从 18e 的金属配合物中除去配位的 CO[6]。它的亲核性的氧（$Et_3N^+—O^-$）能进攻 CO 碳，然后分解成 Et_3N 和 CO_2 以及一个 16e 的金属片段（式 8.13）。反应中选择性地得到顺式二取代产物，这是因为处于另一个 CO 反位的 CO 由于得到较少的反馈而活化，能接受亲核进攻。由此产生了两个问题：如果反应中没有更好的配体可用，反应中生成的胺能与金属配位；此外，因为金属对剩余 CO 的反馈作用增加，使得继续移除羰基变得更困难了，因此采用这种方法通常只能移除一个 CO。



(8.13)

配位的异腈比 CO 更容易受到亲核进攻（式 8.14），异腈不仅仅自身具有较低的 π-酸性，也倾向于与反馈作用较小、氧化态较高的金属成键[7]。



(8.14)

8.3　对多烯和多烯基的亲核加成

自由多烯，如苯、丁二烯，通常能接受亲电进攻而不是亲核进攻。在一个

209

使它们化学性质完全反转的过程中，即极性反转中，与金属配位增强了它们接受亲核进攻的能力，但抑制了接受亲电进攻的能力。因此金属片段既可以被看作亲核进攻的活化基团，也可以被看作阻止接受亲电进攻的保护基。

亲核试剂通常加成到多烯背离金属的一侧。因为金属倾向于与自由多烯位阻最小的一侧成键，我们预期能观察到亲核试剂选择性地进攻自由多烯中位阻较大的一侧，而这是一种有用的选择性模式。

8.3.1 Davies-Green-Mingos 规则

对于一个具有几个多烯或多烯基的配合物，我们经常观察到反应试剂仅选择性地进攻其中一个位置。Davies、Green、Mingos[8]将这些反应结果以规则的形式总结出来，该规则通常能正确地预测加成反应发生的位置。

规则 1：多烯（偶电子或 L_n 配体）比多烯基（奇电子或 L_nX 配体）先反应。

规则 2：具有中断共轭体系的开放式配体比环状共轭封闭式配体先反应。如果规则 1 和规则 2 矛盾，以规则 1 优先。

规则 3：开放式多烯在末端发生加成。开放式多烯基通常在末端接受进攻，但如果 L_nM 是特别强的给电子体，则在非末端接受进攻。

规则 4：一个带有 $c+$ 净离子电荷的阳离子 $[L_nM]^{c+}$ 经常可以接受 c 次进攻，但后一步反应的选择性必须基于前一步加成所得的结构进行考虑。

多烯或者偶电子配体在共价模型中具有偶数个价电子，如 $\eta^2-C_2H_4$ 和 $\eta^6-C_6H_6$；奇电子配体含有奇数个价电子，如 $\eta^3-C_3H_5$ 和 $\eta^5-C_5H_5$。封闭式配体是指 Cp 或 $\eta^6-C_6H_6$，而开放式配体则如烯丙基或环己二烯。一些配体及其分类见结构 **8.2**～**8.5** 所示。



偶数，开放式 **8.2**　奇数，开放式 **8.3**　偶数，封闭式 **8.4**　奇数，封闭式 **8.5**

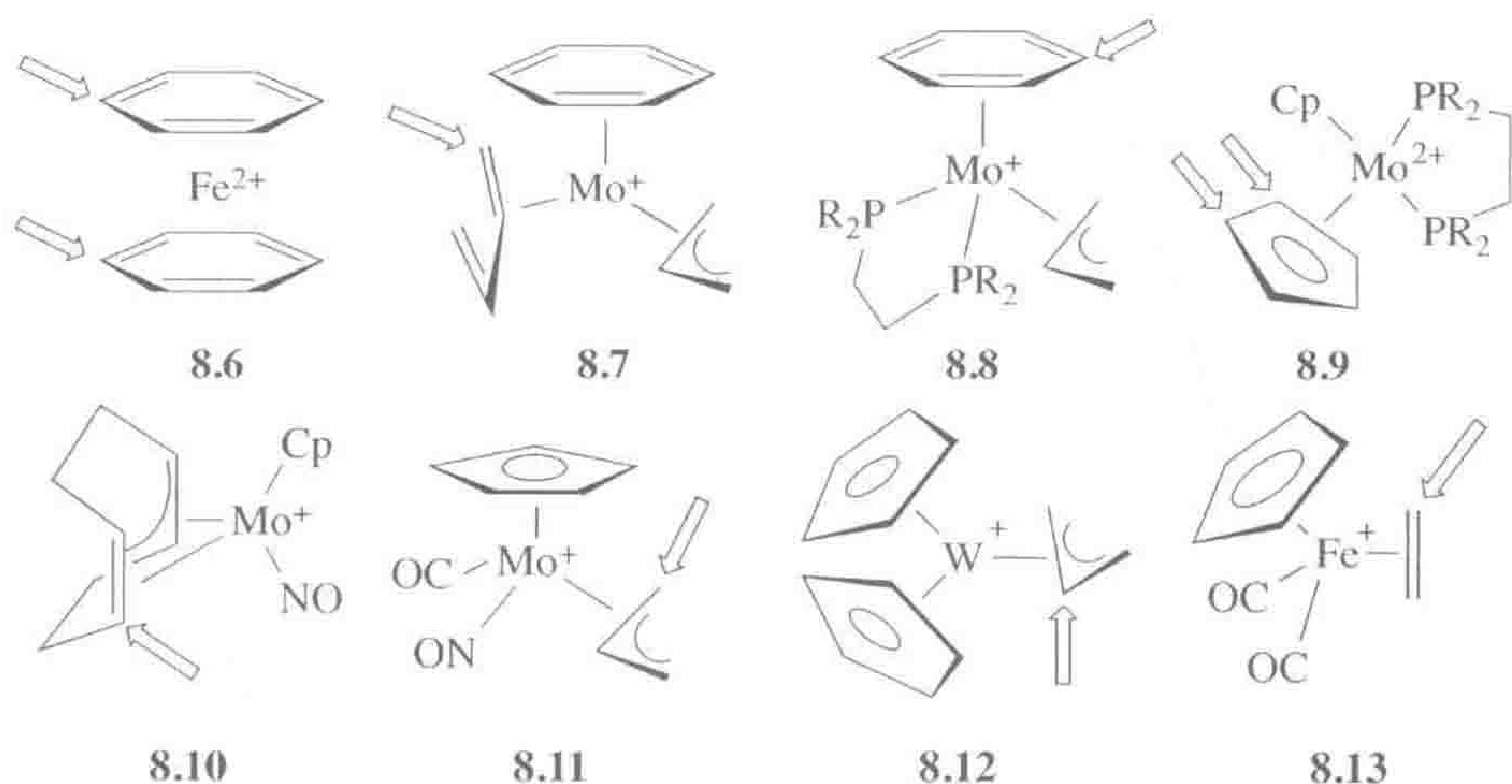
8.6～**8.13** 中用箭头指出了进攻的位置，显示出起作用的具体规则。在

210

8.6 中，正如规则 1 所预测的，多种亲核试剂的加成都发生在芳环上。根据规则 4，第二个亲核试剂也能进行加成，但根据规则 1，其加成位置必然在另外一个芳环上。规则 4 确定了对二阳离子 **8.6** 和 **8.9** 的双加成，而规则 1 和规则 3 指定了第二次加成的位置。

在 **8.7** 中，加成发生在偶电子、开放式的丁二烯上，而不是偶电子、封闭的芳环上（规则 2），并且发生在丁二烯的末端位置（规则 3）。在 **8.8** 中，我们在应用规则 2 之前先应用规则 1，因此偶电子、封闭式的芳烃比奇电子、开放式的烯

丙基优先受到进攻。Cp 通常对此类进攻惰性，但 **8.9** 中显示了罕见的发生在 Cp 环上的亲核进攻，其金属上的 2+离子电荷对 Cp 起到了强的活化作用。作为一个奇数电子的封闭多烯基，仅当没有其他 π-键键合的配体时，Cp 才会发生此类反应。

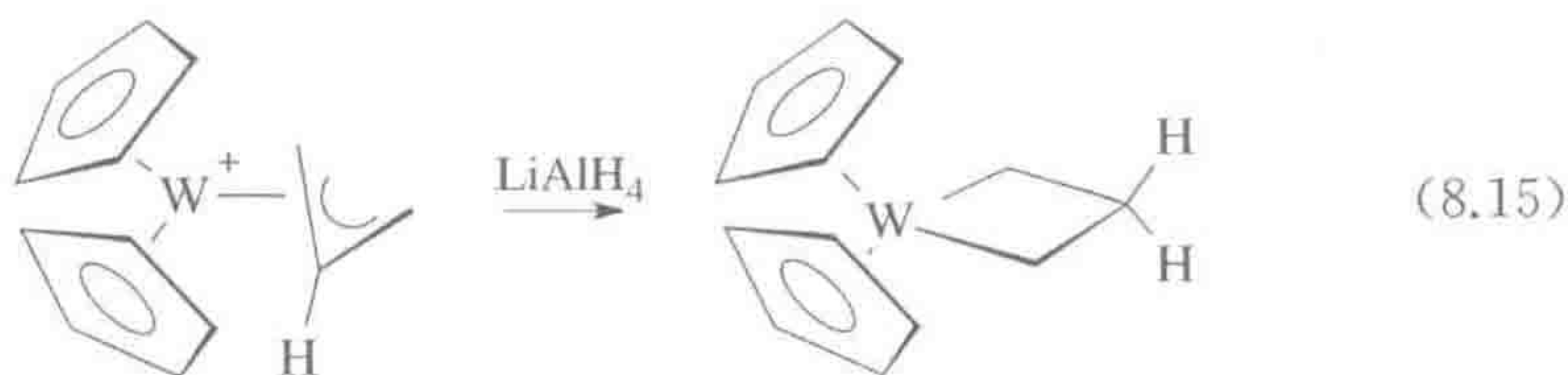


在 **8.10** 中，偶电子的烯烃受到进攻，这里我们将环辛二烯基中的烯烃和烯丙基部分看成独立的单元。CO 是偶电子配体，但不是 π-键键合配体，因此反应性最差，如 **8.11** 和 **8.13** 所示。

虽然由经验发展而来，但分子轨道理论显示这些规则经常能成功地预测 LUMO 轨道的主要位置。在动力学控制下，我们预期加成发生在空的接受轨道最集中的地方。可以如下所述定性地理解这些规则。具有较高 X 特征的配体倾向于具有更强的负电性，因此与 L 配体相比，它倾向于抗拒亲核进攻。配位的烯丙基作为一个 LX 型配体，比 L 型配体乙烯具有更多的阴离子特征。这一方法甚至能预测同一类型不同配体的相对反应性，这一点并没有包含在最初的规则中。例如戊二烯基(L_2X)比丙烯基(LX)要优先反应，因为前者有较少的 X 特征。乙烯比丁二烯优先反应，正如我们在 5.3 节中所了解的，LX_2形式对于丁二烯配合物与 X_2形式对于乙烯相比是一个更为重要的贡献者。

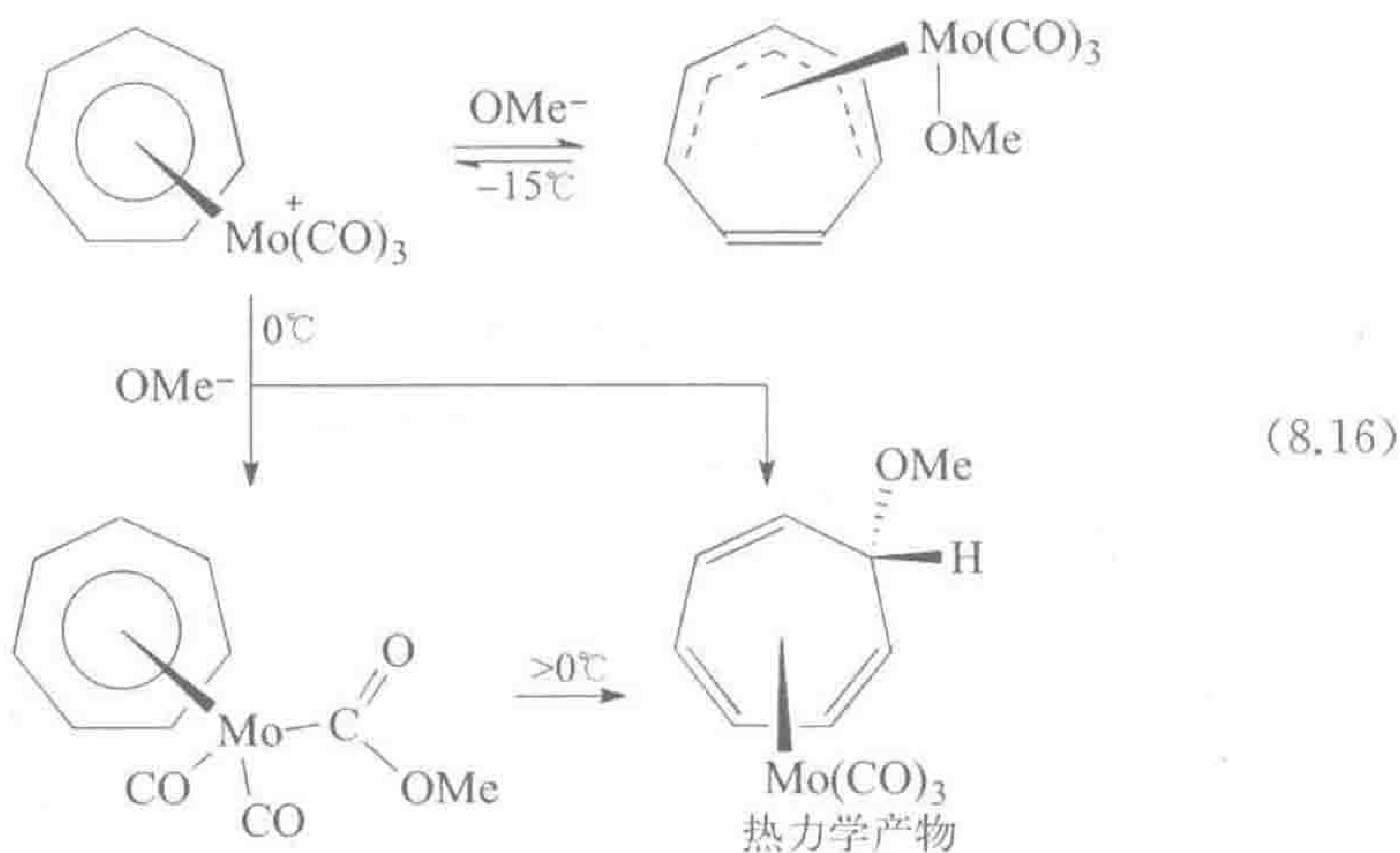
偶电子开放式配体的末端碳是发生加成反应的位点，因为该位置的 LUMO 轨道系数较大，见图 5.2 中所示丁二烯的 ψ_3 轨道。奇电子开放式多烯基，仅仅在金属具有足够的吸电子能力时，才在末端碳上发生加成反应。烯丙基的分子轨道图(图 5.1)显示自由配体的 ψ_2 倾向于在末端碳上反应，但是 ψ_3 轨道主要集中在中间的碳上。当换成一个吸电子能力较弱的金属时，趋向于先填充 ψ_2，至一定程度后，ψ_3 变成一个新的 LUMO 轨道，因此不再能观察到末端进攻。式 8.15 中显示了发生在$[Cp_2W(\eta^3-C_3H_5)]^+$烯丙基上的非末端进

攻，作为 d^2 片段，Cp_2W 是一个强的给电子基团。



(8.15)

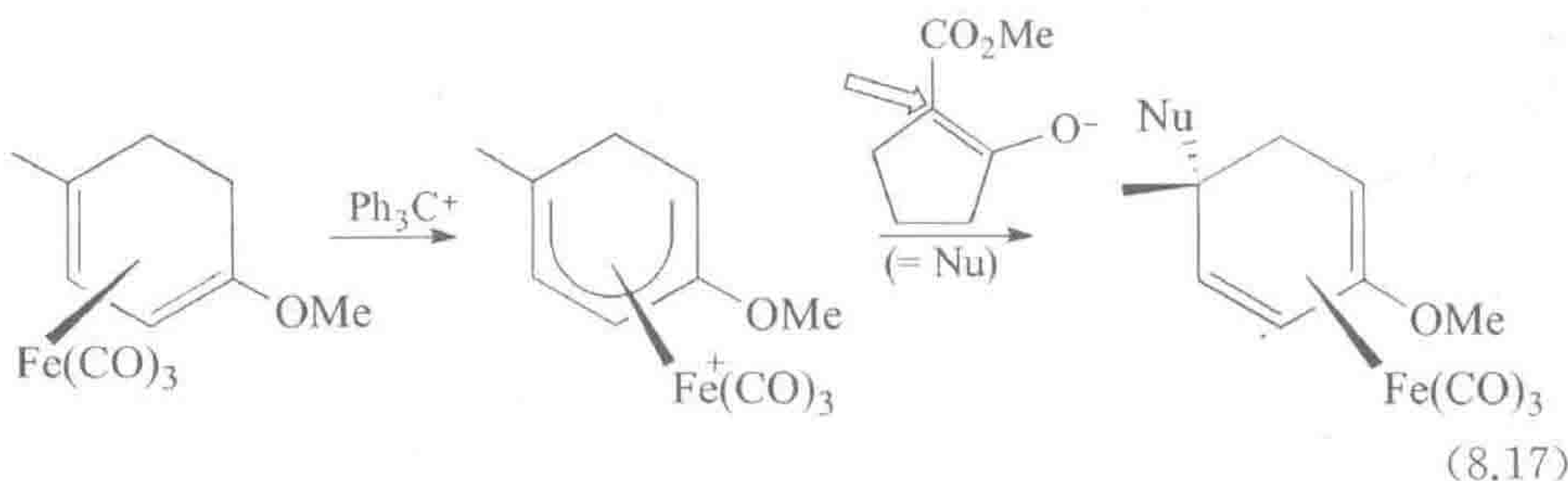
尽管这些简单的规则适合于大多数场合，但情况有时会非常复杂。如式8.16所示，随着将反应混合物从－80℃升至室温，甲氧基负离子能进攻每一个可能的位置。最初的加成发生在金属上——环庚三烯配位形式从 η^7 向 η^5 滑动，产生一个空配位——然后发生在 CO 和 C_7H_7 上。反应在 0℃以上进行时，仅能观察到正常的加成产物，之前的复杂性也随之消失。这也是一个普遍性的问题，如果获得“正确”的结果后就停止实验，那么我们可能会错过该体系的一些新的、有价值的方面。



(8.16)

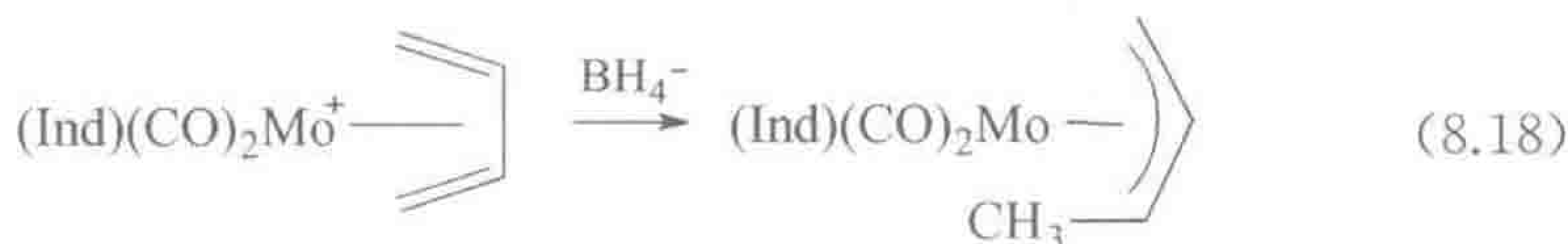
212

如式8.17所示，环己二烯基配合物与亲核试剂反应生成1,3－二烯配合物。通过亲电攫取反应合成该步原料配合物时，配体将得到活化从而可接受亲核进攻。这里，定位效应再一次发挥优势，例如其2－OMe取代基导向亲核试剂进攻环己二烯的C5位置。

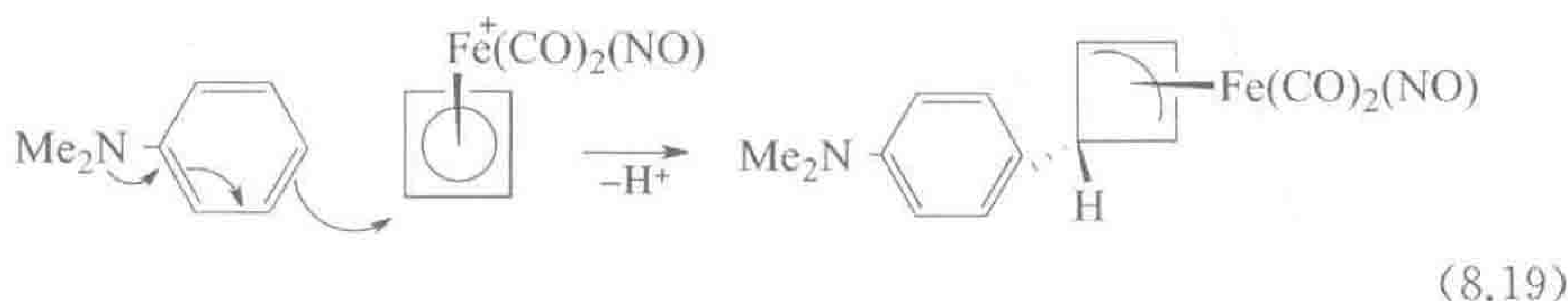


(8.17)

二烯配合物接受亲核进攻转化成烯丙基配合物。式8.18显示了s-顺式丁二烯在亲核进攻下转化为反式的甲基烯丙基——在烯丙基配合物的特殊命名法中，取代基的顺式或反式只是相对于中心CH的氢而言。式8.19中所示的反应非常有趣，该反应中胺表现为碳亲核试剂，而不是氮亲核试剂。



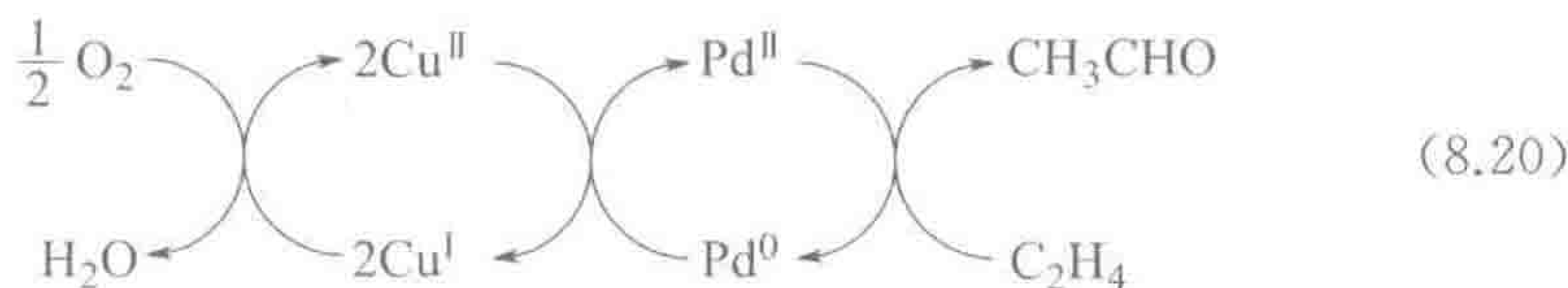
(8.18)



(8.19)

8.3.2 Wacker工艺

Wacker工艺是重要的工业过程，现在每年可生产约六百万吨的乙醛，其主要依赖于对烯烃配合物的亲核进攻[9]。从十九世纪开始，人们就知道$PdCl_2$水溶液能将乙烯氧化成乙醛——尽管不了解反应机理；在该反应中，$PdCl_2$作为氧化剂被消耗，以金属钯Pd(0)的形式沉淀析出。很难想象这样一个反应能以工业化规模得到有效应用，因为$PdCl_2$太昂贵了而不能化学计量地使用。寻找一种方法将化学计量的反应变成催化过程往往十分有效。二十世纪五十年代末期，Wacker化学的J. Smidt[10]认识到可以加入$CuCl_2$，在Pd(0)沉淀之前将Pd截住。$CuCl_2$重新将钯氧化成二价钯，其自身被还原为CuCl，后者很容易被空气中的氧气氧化为Cu(Ⅱ)，从而实现了Pd的几乎无限的循环利用。这样得到的一套反应(式8.20)是前述问题的一个简单而又巧妙的解决方案，就像生物化学催化的偶联反应。



(8.20)

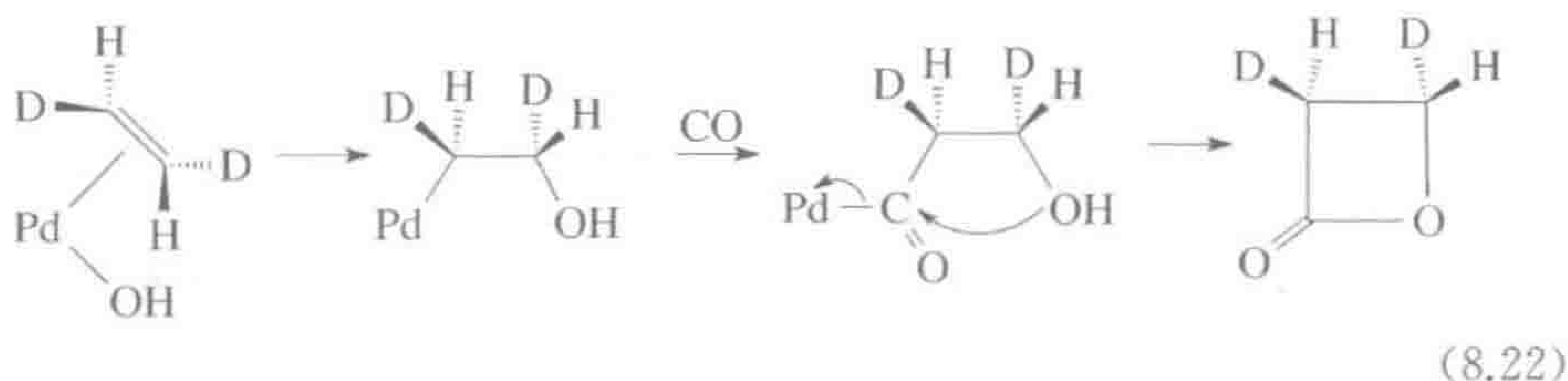
随后的机理研究揭示了在低$[Cl^-]$和低[Cu]工业相关条件下的速率方程式8.21。确切的机理取决于反应条件，然而，具体细节仍存在争议[9]。

$$速率=\frac{k[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2[H^+]} \tag{8.21}$$

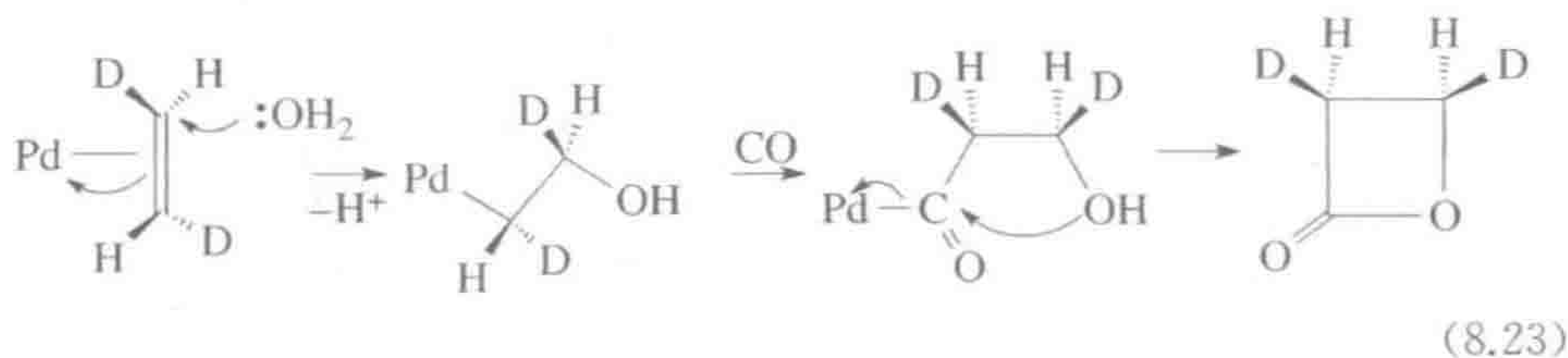
从式 8.21 可知，配合物从它在溶液中的正常形式$[PdCl_4]^{2-}$转化成反应决速步骤的过渡态，必须获得一个C_2H_4，并失去两个氯离子和一个质子。人们最初的争议是质子必然是从配位的水中失去的，因此$[Pd(OH)(C_2H_4)Cl_2]^-$被作为关键的中间体引入；之后假设反应过程可能经历烯烃插入 Pd—OH 键或者 OH 作为亲核试剂进攻配位的乙烯。所得羟乙基钯配合物可能发生 β-消除生成乙烯基醇 CH_2═CHOH，进而可互变异构化为乙醛。

事实上，仅仅 20 年之后 Bäkvall 和 Stille 在研究该反应的立体化学时，发现这一机理是错误的[10]。根据最初分子内反应的机理，无论反应是经过配位 OH 的插入反应或者亲核进攻，乙烯每一个碳的立体化学应该保持不变。而这能通过使用反式或顺式 CHD ═CHD 作为烯烃、并捕获中间体烷基配合物进行验证。我们之所以必须捕捉烷基配合物，是因为重排生成醛时会破坏立体化学的信息。式 8.22 中显示了用 CO 捕捉烷基配合物的方法：一旦羟乙基配合物发生羰基化，即可通过 OH 对酰基进行亲核攫取反应成环得到游离的内酯。而内酯的立体化学能通过多种方法如 NMR、微波光谱加以确定。事实上，产物中两个碳的立体化学与原料中的并不一样，从而排除了之前较老的机理。这一结果现在也得到了分子动力学计算的支持[11]。

214



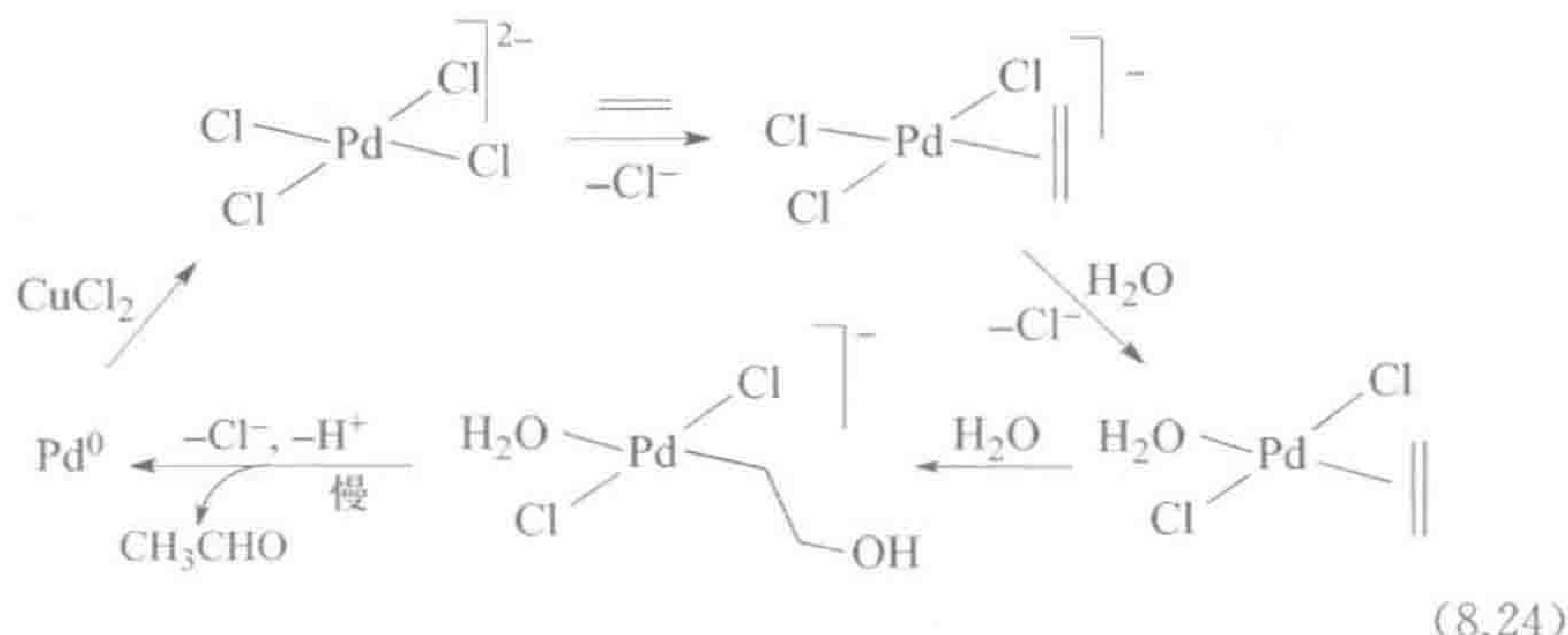
(8.22)



(8.23)

目前公认的机理涉及溶剂中游离的水分子对配位乙烯的进攻。式 8.23 说明了其中一个碳的立体化学是如何翻转的，而这一点与老的插入机理是相反的(式 8.22)。

两个氯离子的解离带走了金属上的负电荷，否则该负电荷会使亲核进攻受到抑制。式 8.24 显示了目前已经了解的反应步骤。这一机理指出$[H_2O]^2$应该出现在速率方程中，如果之前可以发现这一项，那么机理问题可能更早就已经被解决了，但是通常不能改变溶剂的浓度来得到有意义的结果，因为溶剂组成的改变可能对速率产生无法预测的溶剂效应。



(8.24)

如果乙烯醇在 D_2O 溶剂中从 Pd 上解离，我们预期氘将会被引入到乙醛中，但实际上并没有观察到这一现象。这就要求乙烯醇一直与 Pd 相连，直到它有时间通过多步插入-消除反应步骤重排成 CH_3CHO：

215

Pd⌒⌒OH $\xrightarrow{\beta\text{-消除}}$ Pd(H)(═⌒OH) → Pd … H–O … → CH_3CHO + $Pd^0 + H^+ + Cl^-$　(8.25)

通常 Wacker 化学过程经过 Markovnikov 烯烃水合反应得到支链产物，但是线性产物是人们高度希望的。基于一对催化剂合作催化的多步反应路线，Grubbs[12] 发现了能实现人们长期寻找的反 Markovnikov 烯烃水合反应的条件。

8.3.3　炔烃水合反应

水对配位乙炔的亲核加成是用传统 Hg(Ⅱ)或 Au(Ⅰ)催化剂催化炔烃水合(式 8.26)，将末端炔烃转化为甲基酮 RCOMe 的关键步骤。作为与绿色化学(1.1 节)相关的一个普遍趋势，对毒性和费用的考虑导致了碱性金属催化剂的出现，例如水溶性的卟啉 Co(Ⅲ)[13]。

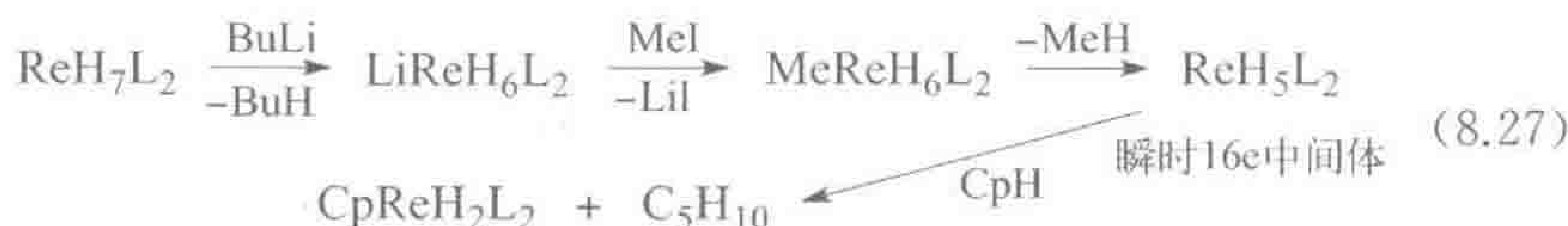
M–‖‖ $\xrightarrow{H_2O}$ M–CH═CH–OH → M–CH₂–CH═O → CH_3CHO（H^+）　(8.26)

8.4　氢化物、烷基化物和酰基化物的亲核攫取

8.4.1　氢化物

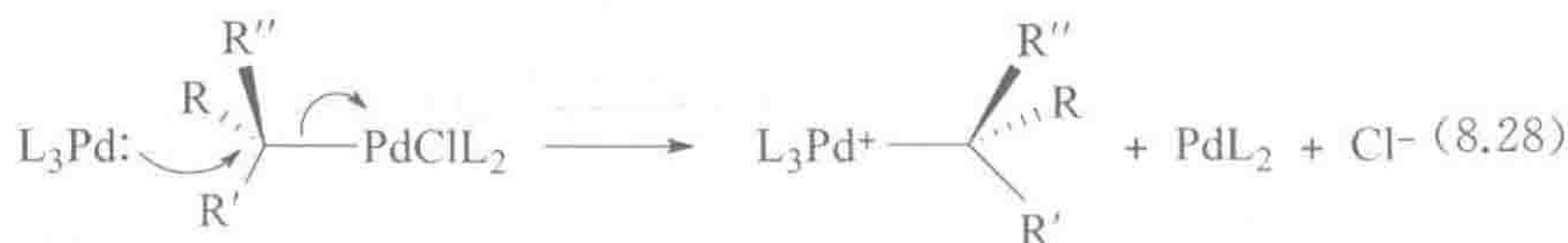
对金属氢化物去质子化能产生亲核性的金属阴离子。例如，ReH_7L_2

(L_2 = dppe)难以失去 H_2，当 L = PPh_3 时也是如此。为产生具有反应性的 ReH_5(dppe)片段，必须先用 BuLi 与 ReH_7L_2 反应形成阴离子，然后与 MeI 反应得到甲基氢化物，后者经还原消除得到 ReH_5(dppe)和 CH_4(式 8.27)，这里消除甲烷的驱动力高于消除 H_2 的。得到的 ReH_5(dppe)被环戊二烯截获生成最终产物 $CpReH_2L_2$。



8.4.2 烷基化物和酰基化物

烷基能在金属间发生交换，典型地伴随着碳构型的翻转。在氧化加成反应初期，反应混合物中仍存在一些低价金属时，这一转金属化反应为金属烷基化物的消旋化提供了一条途径。在式 8.28 中，金属间$(CR_3)^+$基团的交换，将 Pd(0) 反应物转化成 Pd(Ⅱ)，将 Pd(Ⅱ) 反应物转化成 Pd(0)。由于这类交换反应的存在，氧化加成反应的立体化学结果也变得模糊不清。



在式 8.22 和式 8.23 的最后一步反应中，酰基被亲核试剂攫取。在式 8.28[①]的攫取反应中，反应的进行伴随发生金属氧化态降低 2。由于 Pd(0)状态很容易达到，因此从 Pd(Ⅱ)的酰基化物出发是很理想的。

本章中 Pd(Ⅱ)再次出现并不是一种偶然——它有很强的趋势促进对配合物中的配体进行亲核进攻。钯位于 *d* 区过渡金属的最右边，具有很强的电负性(Pauling 电负性：2.2)，其 *d* 轨道非常稳定。这意味着多烯对金属的给电子作用比金属 d_π 对多烯 π^* 的反馈更重要，因此多烯离去时带有一个净正电荷。

8.5 亲电加成和攫取

与 2e 亲核试剂相同之处是，0e 亲电试剂如 H^+、Me^+ 也能进攻配体。但与亲核试剂不同，亲电试剂也能进攻 M—L 键或金属本身，因为作为零电子试

① 译者注：原著有误，式 8.28 中并没有酰基的攫取。根据上下文，应为式 8.23。

剂，不论进攻何处，都不改变配合物的价电子数。机理的复杂性以及不可靠的选择性使得亲电进攻非常不可控，因此不如亲核进攻那么有用[14]。在亲电反应中发生多取代也更为常见。

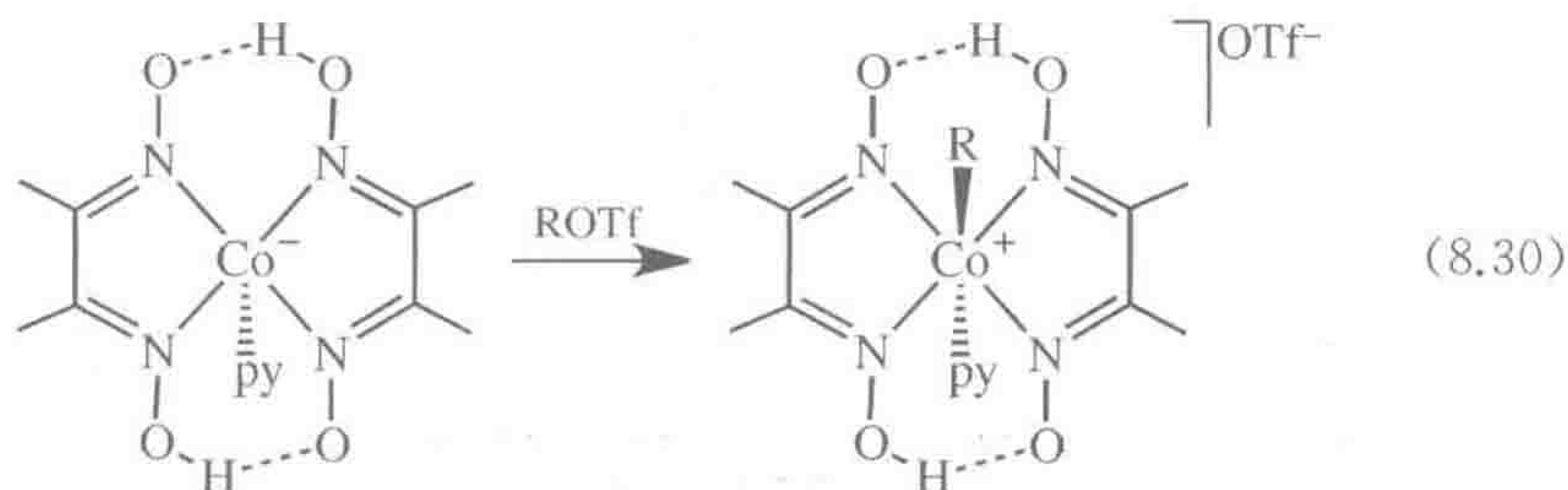
217

8.5.1 对金属的加成

通过 S_N2 或离子机理进行的氧化加成涉及两个步骤：最开始对金属的亲电加成（式 8.29，6.3 节和 6.5 节）以及随后的取代反应。



$$L_nM \xrightarrow[MeI]{亲电加成} [L_nMMe]^+ I^- \xrightarrow[-L]{取代} [L_{(n-1)}MMeI] \qquad (8.29)$$



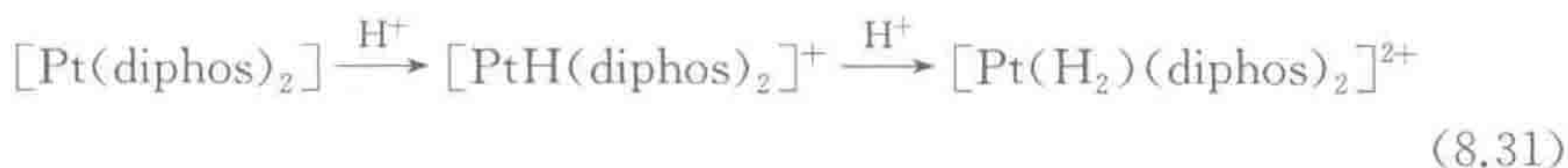
(8.30)

第二步反应不发生时，则成为单纯的亲电加成反应。例如高亲核性的 Co(Ⅰ)阴离子$[Co(dmg)_2py]^-$与三氟磺酸烷基酯的反应，该反应已知伴随碳构型的翻转。金属配合物发生质子化得到金属氢化物也是很常见的亲电加成反应（式 3.28 和式 3.29）。

任何零电子配体对金属的加成也属于亲电加成：$AlMe_3$、BF_3、$HgCl_2$、Cu^+，甚至通过碳结合的 η^1-CO_2，都能以这种方式发生反应。这些试剂都具有一个空轨道，能接受来自金属的孤对电子。

8.5.2 对金属—配体键的加成

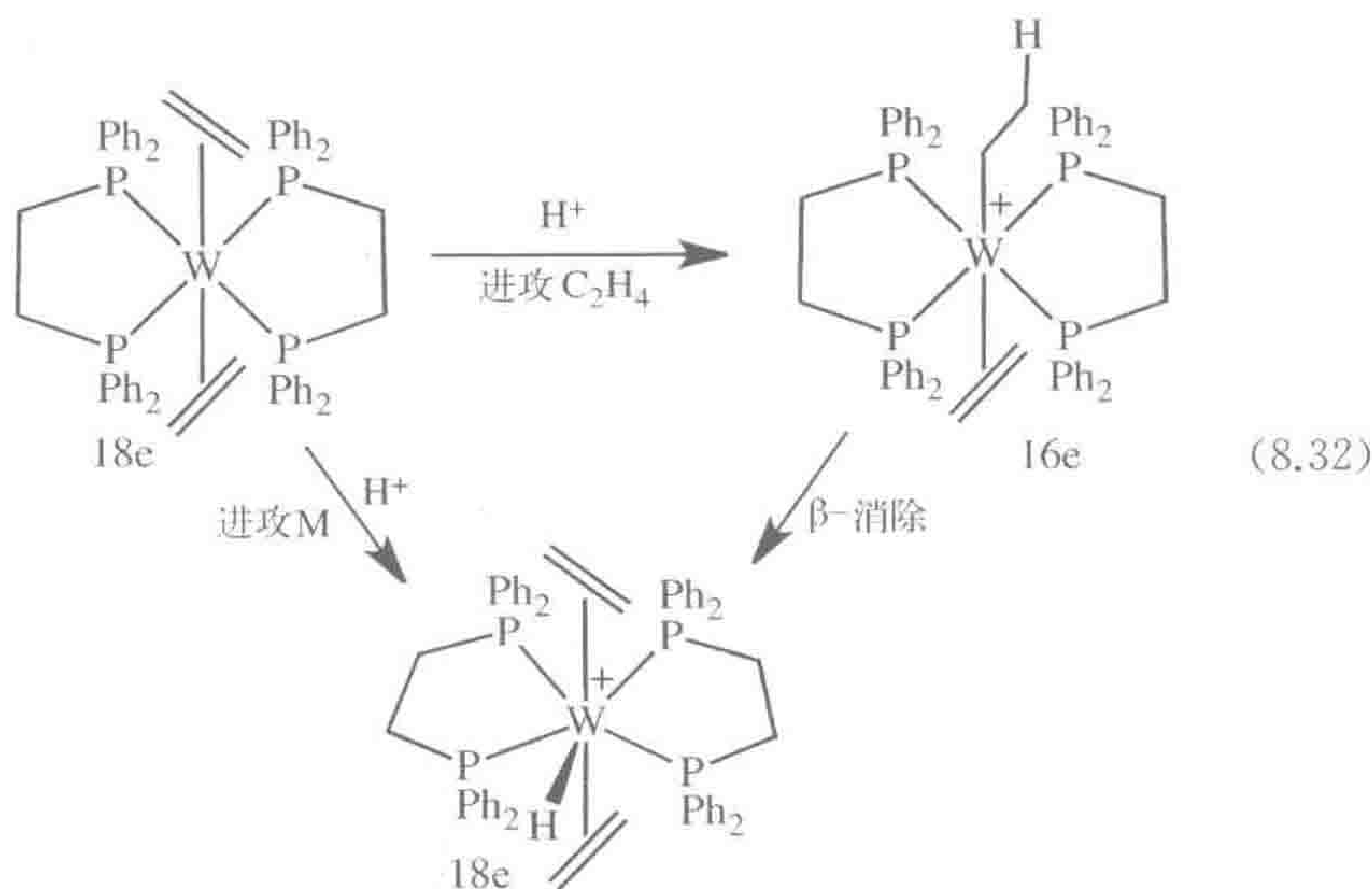
质子化反应很常见——例如，在式 8.31 中，L_nM—H 发生质子化生成分子氢配合物$[L_nM—(H_2)]^+$[15]。前过渡金属烷基化物，如 Cp_2TiMe_2，很容易被酸裂解并经过一个瞬态的烷烃配合物释放出烷烃。



$$[Pt(diphos)_2] \xrightarrow{H^+} [PtH(diphos)_2]^+ \xrightarrow{H^+} [Pt(H_2)(diphos)_2]^{2+} \qquad (8.31)$$

如下所示，烯烃配合物的质子化可以通过两个同步发生的途径进行：(1) 直接在金属上质子化；(2) 最初在烯烃上发生质子化，紧接着发生 β-消除。途径 2 导致来自 DCl 的标记氘进入到所得五角双锥氢化物的烯烃配体上[16]。

218



(8.32)

8.5.3 对配体的加成

在对 Cp_2Ni 质子化时，仅发生对配体的简单加成，如式 8.33 所示①反应中从外侧(*exo*)进攻，D 标记位置没有出现游走的现象。

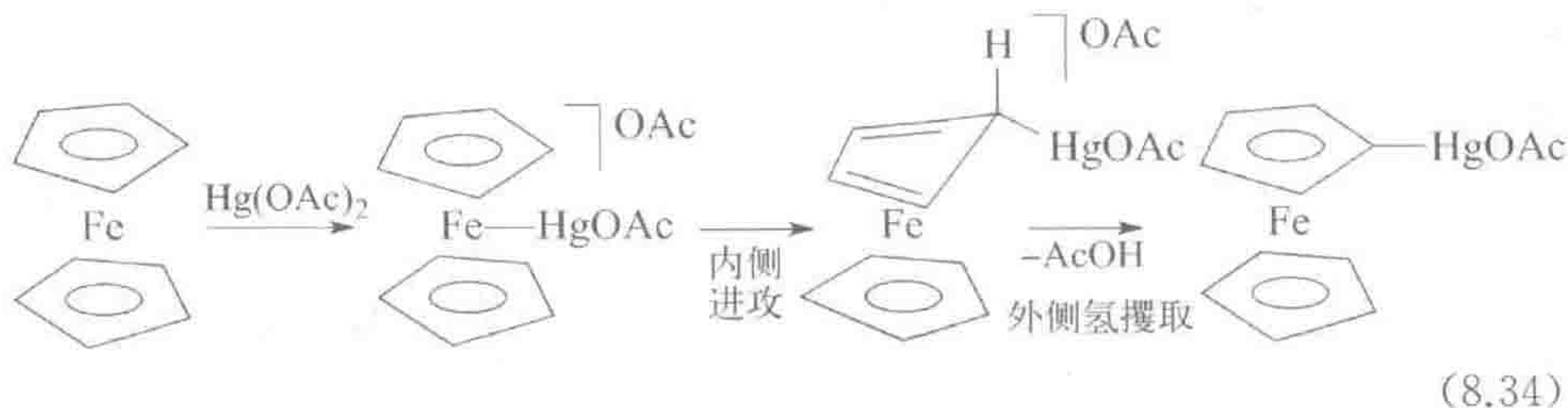


(8.33)

与亲核试剂仅从外侧进攻不同，对于亲电试剂，通过先进攻金属、随后再迁移到配体内侧上实现内侧(*endo*)加成也是可能的，特别是像 $Hg(OAc)_2$ 之类的软亲电试剂，之后通过 OAc^- 攫取外侧质子来完成反应(式 8.34)。

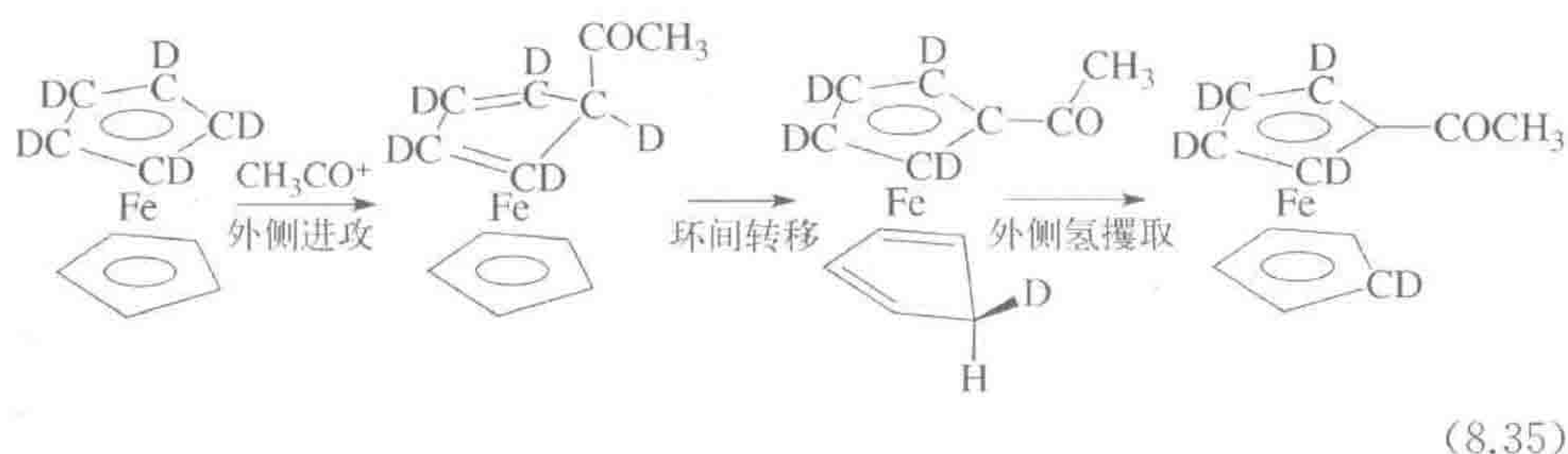
在式 8.35 中，硬亲电试剂 CH_3CO^+ 从外侧进攻配体。反应中优先夺去外侧质子意味着一个内侧的 D 必须迁移到另外一个环的内侧位置。这导致失去一个外侧氢，因此配合物中的五个 D 原子都得以保留[17]。

219



(8.34)

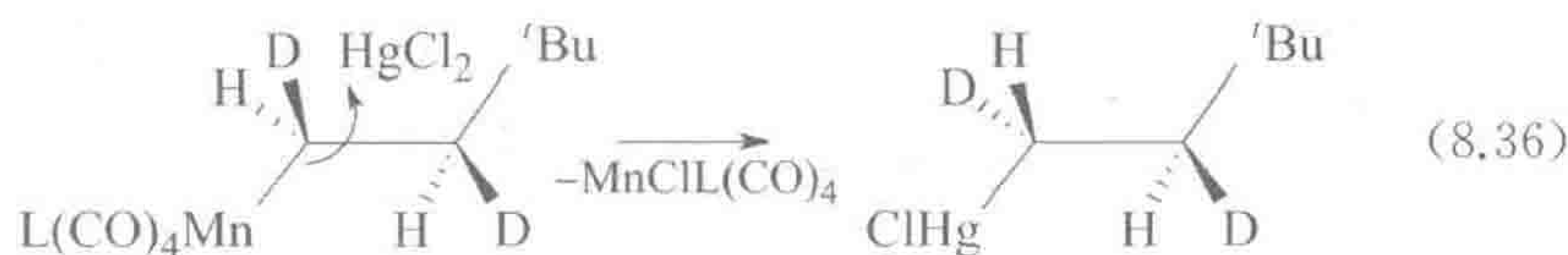
① 译者注：根据上下文补充。



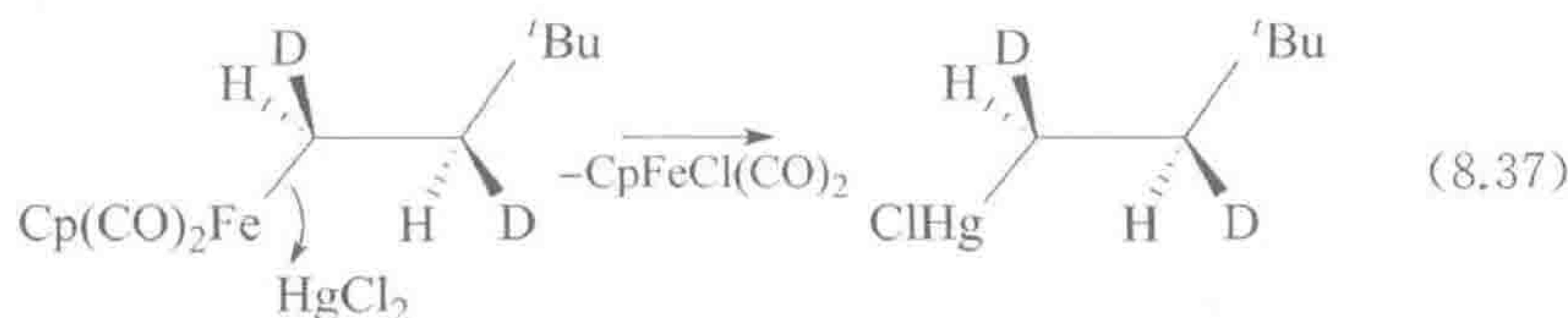
(8.35)

8.5.4 烷基的攫取

亲电的金属离子尤其是 Hg^{2+},能断开金属与烷基之间的键。主要观察到两种途径:(1) 进攻烷基的 α-碳,使 α-碳构型翻转(式 8.36);(2) 进攻金属或 M—C 键,反应中构型保持不变(式 8.37)。两者间的不同主要归因于 CpFe 中金属的碱性比较大。立体化学的不可预测性再次使得该类反应缺乏实用性。



(8.36)

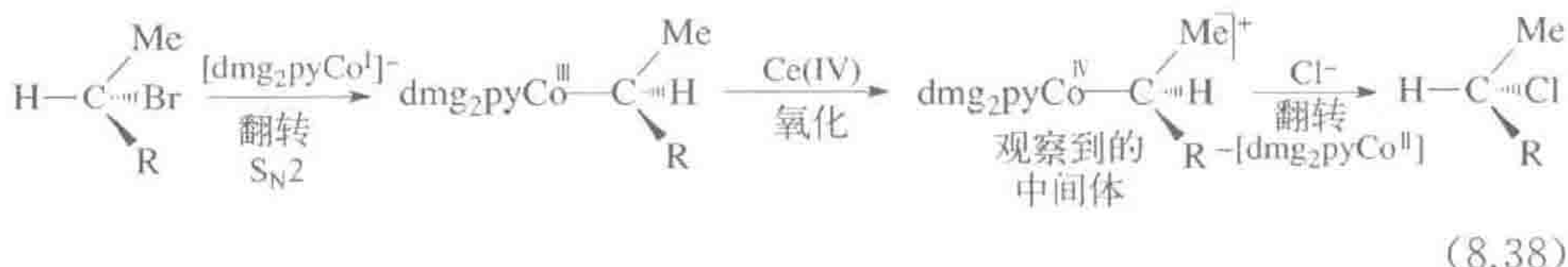


(8.37)

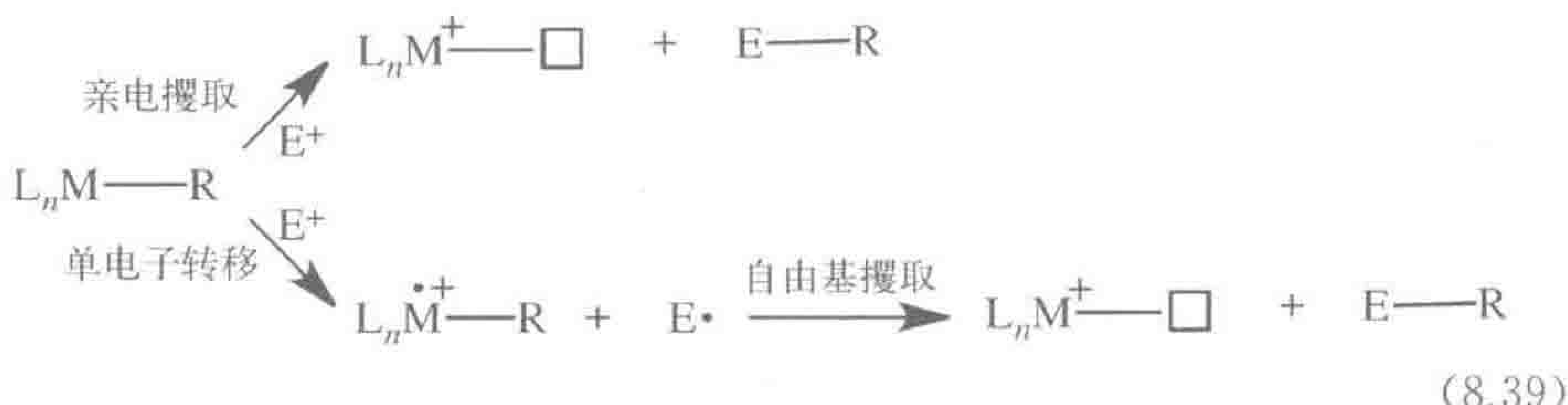
8.6 单电子转移和自由基反应

有时很难将一个真正的亲电攫取或加成反应与单电子转移(SET)反应区别开来。前者是一步反应,涉及一对电子(式 8.36 和式 8.37);后者是两步反应,涉及从金属经自由基中间体 E· 到 E^+ 的单电子转移(式 8.38 和式 8.39)[18]。第一过渡系金属倾向于 1e 到 2e 的氧化态变化(Co(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)与 Ir(Ⅰ)、(Ⅲ)、(Ⅴ)对比),因此更可能按自由基反应路径进行。例如,卤素 X_2 使 M—R 亲电裂解生成 RX。较常见的机理涉及金属的 SET 氧化,使烷基配合物的亲电性增加,从而得到卤素离子;之后,出乎意料的是卤素离子对烷基的亲核攫取导致生成了最终产物。Co(Ⅲ)烷基配合物也能以这一途径发生反应,通过 Ce(Ⅳ)氧化得到的中间体 Co(Ⅳ)物种足够稳定,可以在 −50℃ 由 EPR 检测到(式 8.38,R=正己基)。Cl^- 的加成导致烷基的亲核攫取,并发生构型翻转。

220



(8.38)



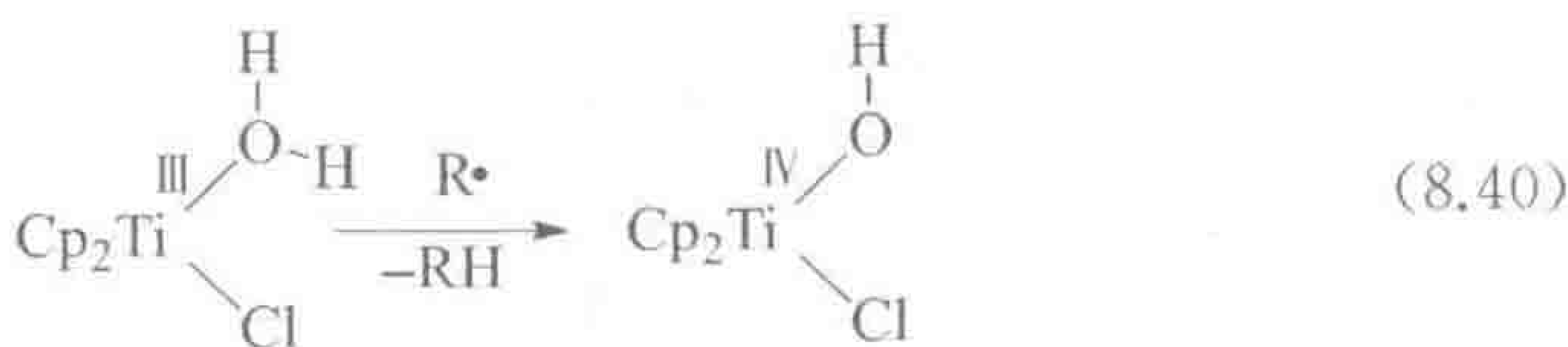
(8.39)

亲核试剂也能发生单电子转移反应，例如，通过 EPR 能观察到 $[Cp^*Mo(CO)_3(PMe_3)]^+$ 与 $LiAlH_4$ 反应生成了顺磁性的 $Cp^*Mo(CO)_3(PMe_3)$。这一 19e 配合物很容易失去 CO 形成 $Cp^*Mo(CO)_2(PMe_3)$，随后可能从溶剂 THF 中攫取 H· 得到最终产物 $Cp^*MoH(CO)_2(PMe_3)$。

自由基捕获剂，如加尔万氧基(galvinoxyl)自由基、TEMPO 和 DPPH (Q·)，有时被用来检测溶液中自由基 R· 的存在；这种情况下，期望得到加成产物 Q—R。然而不幸的是，这样的过程在金属有机化学中可能会产生误导，因为典型的 Q· 从一些钯氢化物中攫取 H 的速率与典型金属有机反应的速率相当；$[PdHCl(PPh_3)_2]$以这种方式反应，而$[PdH(PEt_3)_3]BPh_4$却很稳定[19]。

从配体上攫取自由基也是可能的。例如，在式 8.40 中，烷基自由基从配位的水中攫取氢原子[20]。事实上，最好将该过程看成是协同地从水转移 H^+ 以及从 Ti(Ⅲ)中心转移一个 e^-。

221



(8.40)

- 亲核加成比其他反应途径更具有可预测性(8.3 节)。
- 弱的反馈键有利于对该配体进行亲核进攻，而强的反馈键有利于在该配体上进行亲电进攻。

参 考 文 献

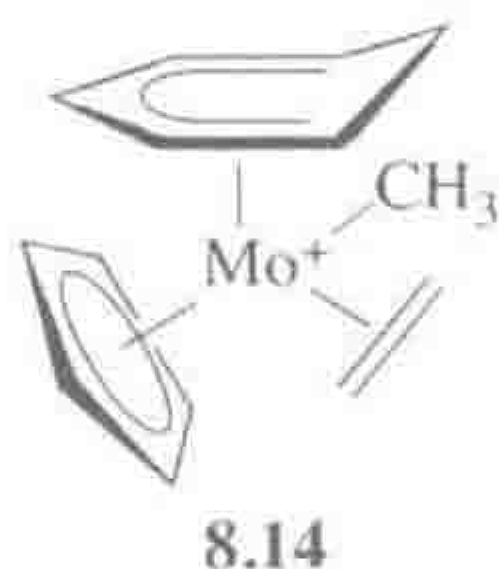
1. B. Jacques, J. P. Tranchier, F. Rose-Munch, E. Rose, G. R. Stephenson, and C. Guyard-Duhayon, *Organometallics*, **23**, 184, 2004.
2. S. E. Gibson and H. Ibrahim, *Chem. Commun.*, **2002**, 2465.

3. M. A. Todd, M. L. Grachan, M. Sabat, W. H. Myers, and W. D. Harman, *Organometallics*, **25**, 3948, 2006.
4. Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, D. M. Shin, and Y. K. Chung, *Organometallics*, **22**, 1503, 2003.
5. J. Barluenga, K. Muniz, M. Tomas, A. Ballesteros, and S. Garcia-Granda, *Organometallics*, **22**, 1756, 2003.
6. L. C. Song, L. X. Wang, G. J. Jia, Q. L. Li, and J. B. Ming, *Organometallics*, **31**, 5081, 2012.
7. A. G. Tskhovrebov, K. V. Luzyanin, F. M. Dogushin, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, and V. Y. Kukushkin, *Organometallics*, **30**, 3362, 2011.
8. S. G. Davies, M. L. H. Green, and D. M. P. Mingos, *Tetrahedron*, **34**, 3047, 1978.
9. D. Harakat, J. Muzart, and J. Le Bras, *RSC Advances*, **2**, 3094, 2012 and references cited; V. Imandi, S. Kunnikuruvan, and N. N. Nair, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4724, 2013.
10. J. M. Takacs and X. T. Jiang, *Curr. Org. Chem.*, **7**, 369, 2003.
11. A. Comas-Vives, A. Stirling, A. Lledos, and G. Ujaque, *Chem. Eur. J.*, **16**, 8738, 2010.
12. G. Dong, P. Teo, Z. K. Wickens, and R. H. Grubbs, *Science*, **333**, 1609, 2011.
13. T. Tachinami, T. Nishimura, R. Ushimaru, R. Noyori, and H. Naka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 50, 2013.
14. G. R. Clark, P. M. Johns, W. R. Roper, T. Sohnel, and L. J. Wright, *Organometallics*, **30**, 129, 2011.
15. A. Miedaner, J. W. Raebiger, C. J. Curtis, S. M. Miller, and D. L. DuBois, *Organometallics*, **23**, 2670, 2004.
16. R. A. Henderson, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.*, **35**, 947, 1996.
17. M. J. Mayor-Lopez, J. Weber, B. Mannfors, and A. F. Cunningham, *Organometallics*, **17**, 4983, 1998.
18. K. M. Smith, *Organometallics*, **24**, 778, 2005.
19. A. C. Albeniz, P. Espinet, R. Lopez-Fernandez, and A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11278, 2002.
20. J. Jin and M. Newcomb, *J. Org. Chem.*, **73**, 7901, 2008.

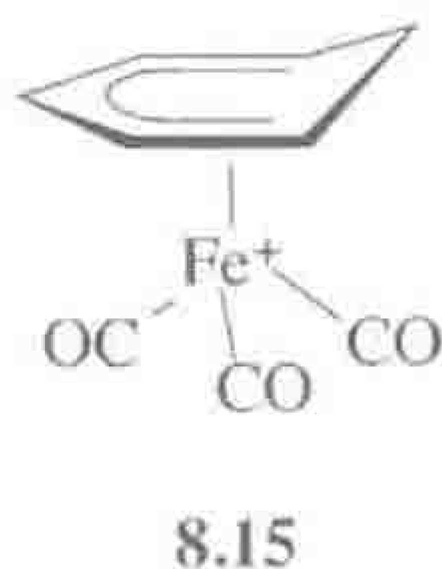
222

思　考　题

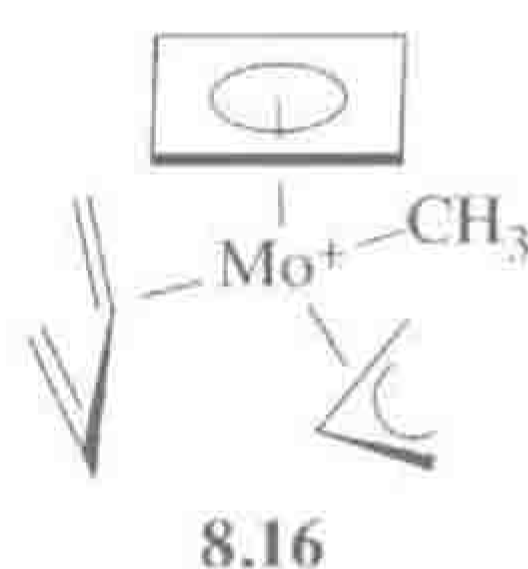
8.1　预测氢负离子进攻下列结构的具体位置。



8.14



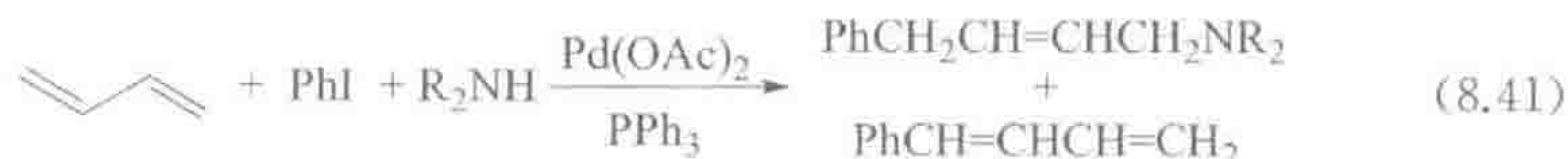
8.15



8.16

8.2　预测 $CpFe(PPh_3)(CO)Me$ 分别与 HCl、Cl_2、$HgCl_2$ 和 HBF_4/THF 反应的产物。

8.3　解释以下反应结果：



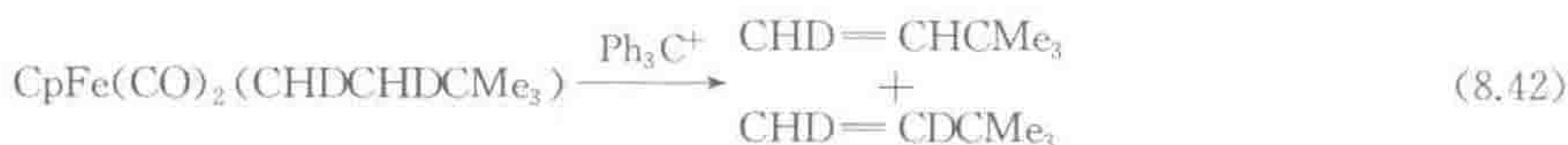
(8.41)

8.4 $[CpCo(dppe)(CO)]^{2+}$(**A**)与伯醇 ROH 反应生成$[CpCo(dppe)(COOR)]^{+}$，目前已知仅个别 CO 配合物能发生该反应。**A** 的 ν(CO)为 2 100 cm^{-1}，这对于 CO 配合物而言是非常高的。Br^{-} 通常不能取代羰基配合物的 CO，但却能与 **A** 反应，试解释为什么 **A** 的反应性会如此高？

8.5 MeO^{-} 对自由 PhCl 的亲核加成反应非常慢，而同样条件下与$(\eta^6-C_6H_5Cl)Cr(CO)_3$的反应却很快。预期将得到什么产物？为什么配位能使反应加速？

8.6 给定起始原料的立体化学(赤式或苏式)，预测以下亲电攫取反应所得产物的立体化学。

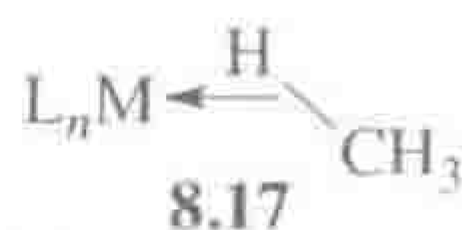
223



(8.42)

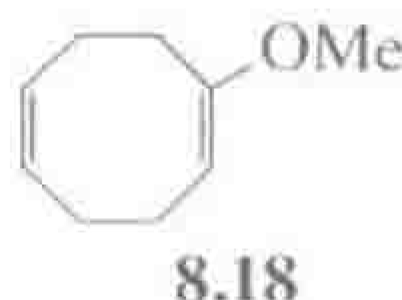
假定相关的 16e 配合物 $L_nM(CHDCHDCMe_3)$能得到同样的产物，但立体构型则恰好相反。你认为反应的机理可能是什么？

8.7 假如你在尝试用酸 HA 质子化金属甲基化物 L_nMMe 来合成甲烷配合物 $L_nM(\eta^1-H-CH_3)^{+}$(**8.17**)，指出反应中三个可能出错的地方，并建议一些方法来防止其发生。



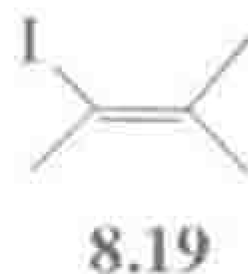
8.17

8.8 $(cod)PtCl_2$ 与 MeOH/NaOAc 反应生成$[\{C_8H_{12}(OMe)\}PtCl]_2$。该化合物进一步与 PR_3反应得到 1-甲氧基环辛二烯(**8.18**)和 $PtHCl(PR_3)_2$。你认为该反应可能是如何进行的？



8.18

8.9 $[CpFe(CO)(PPh_3)(MeC{\equiv}CMe)]^{+}$与(i) $LiMe_2Cu$ 反应(提供 Me^{-})和(ii) I_2反应生成化合物 **8.19**，请解释该反应。如果反应中使用 $LiEt_2Cu$ 将生成什么产物？



8.19

8.10 式 8.24 和式 8.26 中的碳氢反应底物中涉及不同氧化态的碳，一种是乙烯，一种是乙炔。当两种反应均为水合反应，预期碳的氧化态不会发生变化，请解释两种反应生成相同产物 CH_3CHO 的原因。

第 9 章
均相催化

224

催化有机反应是金属有机化学最重要的应用之一[1]，也是整个领域飞速发展的一个重要因素。目前金属有机催化剂已经在制药[2]、精细化工和日化工业中得到大量的应用，并开始对能源和绿色化学等新兴领域做出贡献。催化剂能使反应在较低的温度下进行，从而可减少能源投入，通过提高反应的选择性可以减少产物分离方面的问题并减少废弃物的产生。随着光学纯药物市场监管压力的逐渐增加，利用不对称催化从外消旋或者非手性反应物出发大规模合成该类产物的方法脱颖而出。

9.1 催化循环

催化循环由一系列反应构成，这些反应仅在催化剂存在下才能发生，并使反应物或底物(substrate)变成目标产物。催化剂可以促成无限次的催化循环，因此反应中相对于反应物或者产物只需加入低于化学计量的量即可。典型的催化剂用量相对于反应物为 $10^{-6}\sim1\%$，意味着每个催化剂分子可以引发 $10^6\sim10^2$ 次催化循环。催化可以加快反应速率或者调节反应的选择性，也可两者兼顾。相同的反应物可能得到完全不同的产物，这取决于加入的催化剂，例如，用氧气氧化乙烯，可能得到环氧乙烷或者乙醛。

225

这里我们感兴趣的是可溶性配合物，或称为均相催化剂(homogeneous catalyst)，与之相对的是不可溶的材料，即非均相催化剂(heterogeneous catalyst)，之所以用这些名称是因为只有在第一情况下催化剂和底物才处于同一相。对有些反应例如氢化反应，两种类型的催化剂均适用，但其他一些反应目前只局限于其中一种催化剂类型。例如，氧气在多相银催化下将乙烯氧化成环氧化物，而 Wacker 的空气氧化乙烯生成乙醛的反应则使用均相 Pd(Ⅱ)催化剂。均相催化远远超出了金属有机催化的范围，还包括酸或碱催化、有机催化以及配位催化，例如，Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解。电催化也是一个新兴的领域[3]。

均相催化体系的催化机理比较容易研究，有许多强有力的方法如 NMR 可以归属结构以及跟踪反应动力学。然而均相催化剂有一个缺点，即很难与产物分离。有时需要用到特殊的分离技术，但在聚合物的合成中，催化剂仍然残留在最终产物中。均相催化剂也可以经共价接枝到固体载体上而实现多相化，从而有助于与产物分离。尽管从技术上说已是非均相的，但催化剂通常仍

保留了均相时的特征反应性。我们能区分出均相催化剂或者多相化的均相催化剂,其只有一种活性中心或为数不多的几种(homotopic),而金属和金属氧化物表面则具有许多种混合的活性位点(heterotopic)。此外前者比后者倾向于具有更高的选择性。均相催化剂可以方便地通过改变配体来调节其催化性能。

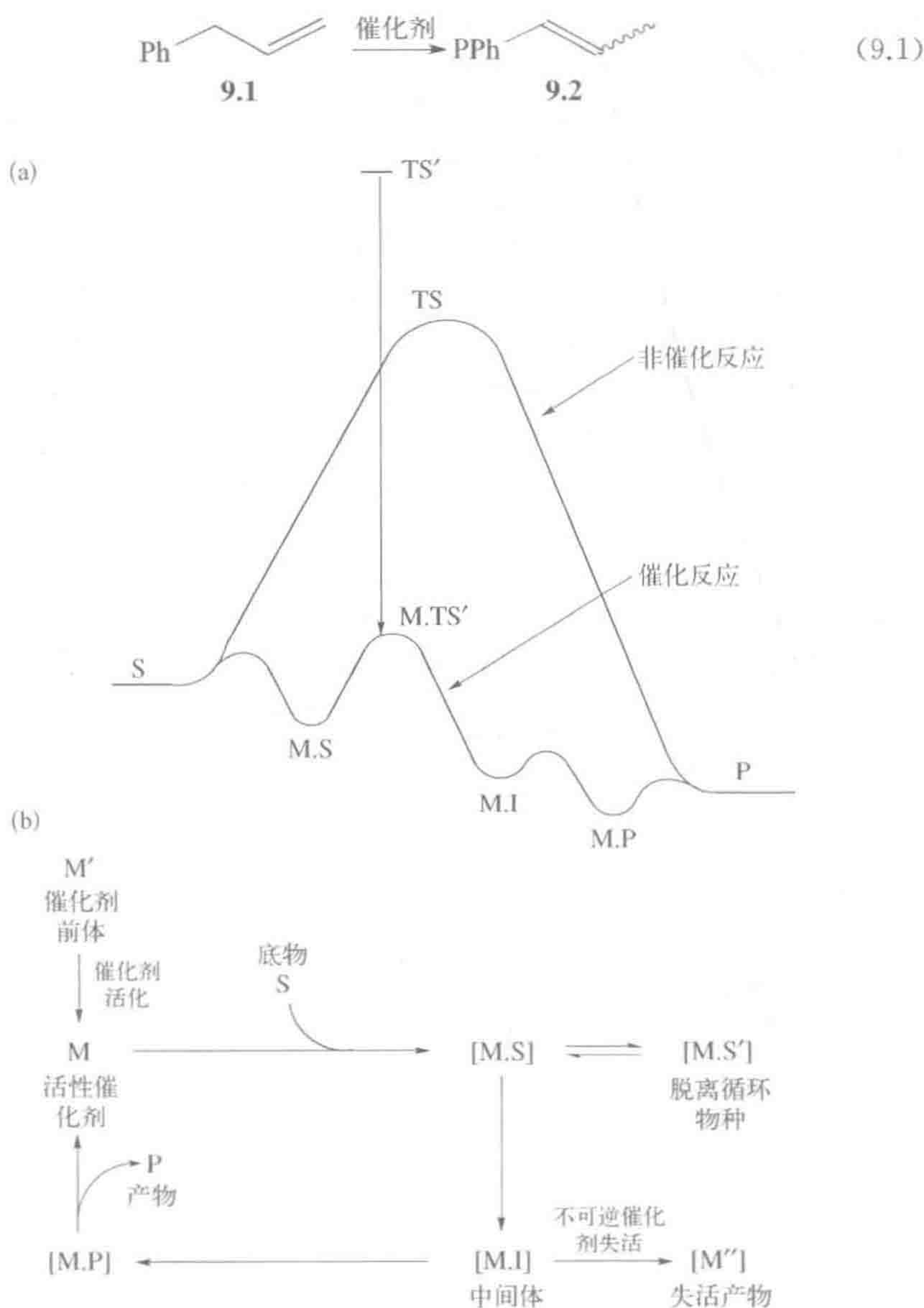
9.1.1 均一性

均相的前体化合物可以得到均相催化剂,然而也可能分解成具有催化活性的固体物质。一种特别危险的分解方式是产生典型半径为 1～100 nm 的悬浮纳米颗粒。这些纳米颗粒可能伪装成均相催化剂而引起误解。许多早期的由金属盐在极性溶剂中还原得到的"均相"催化剂,可能主要就是活性纳米颗粒;甚至现在,类似的不确定性也很容易产生[4]。大家可能认为不对称催化剂必须是均相的,但最近的一个例子表明,使用不对称"配体"对纳米颗粒的表面进行修饰取得了令人印象深刻的不对称诱导效果(90 e.e.%)[5]。有两个催化反应通常没有被观察到可以用真正的均相催化剂实现,它们可以被看成一面"红旗":硝基苯的还原和芳烃的氢化。对于均相催化反应,应该仔细检验反应过程中是否出现不均一性;有时,均相和多相催化同时存在[6]。由于真正的催化剂可能与最初加入反应体系中的配合物相差很大,所以一般作者把最初的配合物称作催化剂前体(catalyst precursor)(或前催化剂,precatalyst)。

226

9.1.2 热力学

在尝试为某个反应寻找催化剂之前,我们首先需要检查反应自身是否具有有利的热力学,例如,式 9.1 所示烯烃异构化反应的例子。如果一个反应在热力学上是不允许的,例如将水裂解成氢气和氧气,那么没有一个催化剂能在不提供能量的情况下有效实现该反应。为了避开这一问题,我们一般可以将一个不利的反应与一个非常容易进行的过程结合起来;或者向不利的反应提供能量,如在光合作用中以光子的形式,电解反应中以电压的形式。缺乏这些外部影响时,催化剂只能加速反应,而不能改变反应平衡的位置,这是由底物 S 和产物 P 的热力学所决定的。例如,图 9.1(a)的能量图显示,底物 S 不如产物 P 稳定,因此反应倾向于达到 P。对于 **9.1→9.2**,**9.2** 中存在额外的共轭,已足以使反应是有利的。通常,底物与金属结合生成底物-金属配合物,M.S(图 9.1)。较强的 M—S 成键作用也许比较有利,但情况并不总是如此。如果键合过强,M.S 将过于稳定,达到"M.TS"所需的活化能可能与无催化条件下由 S 到达 TS 所需的能量一样,故不会提高反应速率。底物 S 与金属的结合也不能太弱,因为它会被排除出去,而不能被金属活化。产物 P,最初以 M.P 的形式生成,它必须是与金属成键最弱的,这样才能使 S 取代 P 重新回到 M.S,开始一个新的循环。这里的很多概念也适用于酶催化[7]。



227

图 9.1 (a) 催化剂降低化学反应的活化能。这里，底物S经过高能量过渡态TS，非催化转化成产物P。本例中，金属催化的转化经过一个不同的过渡态TS′，其在游离状态下非常不稳定，当与催化剂结合成M.TS′时即可以存在。竖箭头代表M—TS′键合能。(b) 典型催化循环示意图

9.1.3 动力学

228

对于一个简单的A⇒B的反应，每个催化转化对应于每摩尔催化剂产生一摩尔产物B。催化速率通常用转化频率(Turnover Frequency，TOF)表示，即单位时间(通常用 h^{-1})完成催化循环的次数。催化剂的寿命是通过转化数

(Turnover Number, TON)来衡量的,即假设底物仍有剩余的前提下,催化剂失活前完成的催化循环次数。TON 和 TOF 值取决于反应条件,因此需要明确注明[8]。由于 TOF 值随时间消逝在不断变化,一般采用催化过程中最高的 TOF 值。最高的 TOF 值一般出现在反应开始阶段,我们经常看到将起始速率(initial rate)用作 TOF 值。通过比较 TOF 值可以知道哪个催化剂速率最快,而比较 TON 值可以知道哪个催化剂最耐用。转化率(%)测量的是,在一个给定时间点底物转化了多少,更典型的是指反应已停止时的转化情况。产率(%)测量的是,在所达到的转化率下,任一产物的量相对于化学方程式计算所得的理论最大值的比例。选择性(%)测量的是所期望产物的量相对于理论最大产量的情况。这表明产率应是转化率乘以选择性。

催化反应的路径通常与非催化反应的路径在机理上完全不同。如图 9.1(a)所示,催化反应并不经过高能量的非催化过渡态 TS,而通常是经过多步机理进行的,包括金属稳定的中间体和过渡态,而这些只有与金属键合时才容易达到。图 9.1 显示了这样的一个过渡态 M.TS′。TS′结构在无金属存在时将是极度不稳定的,但由于与金属的结合能很高,导致 M.TS′比 TS 有利得多,于是反应都经由催化路线进行。不同的金属催化剂也许能够稳定其他的过渡态 TS″,导致从同一原料出发生成完全不同的产物——因此不同催化剂能得到不同的产物,催化得到的产物可以不同于没有催化时得到的。

在化学计量反应中,通过 M.TS′的过程将会是慢步骤,或者说是决定速率的步骤。在催化反应中,体系的循环性表明所有步骤的速率都相等。比如,在一个圆形轨道上,单位时间经过每个点的列车数必然是相同的。催化反应中等同于慢步骤的称之为转化限制步骤(turnover limiting step)。降低此步骤能垒的任何改变都能增加 TOF,但是改变其他步骤对 TOF 没有影响。为了获得一个高的 TOF,我们需要每个中间体的结合都不能太强——否则它们也许会过于稳定而不再发生反应,并且没有一个过渡态的能量高得接近禁止。事实上,整个反应的能量不能偏离在该温度下容易达到的相当窄的自由能范围。这也是为什么催化剂很难调节的原因——意图降低转化限制过渡态的能量而对配体做出的一点变化,可能也会降低先前中间体的能量,最终导致反应能垒没有净变,反应速率也没有变化。

229

催化剂可能只经过很少的几次催化循环就"死了"。这样的失活对于均相催化剂的实际应用来说是一个很严重的问题,但目前对该领域的研究仍然很少[9]。让催化剂失败的原因很多,因此我们需要努力寻找合适的金属、配体组合、溶剂、温度范围以及其他条件。催化循环的选择性决定步骤可能是也可能不是转化限制步,可能存在两种反应路径而得到不同的产物,例如,氢甲酰化反应可得到直链或支链醛。

图 9.1(a)所示的这类能量图采用计算机模拟能获得优异的定量准确性,甚至通过直接与实验值进行比较可以计算出 TOF 值[10]。

9.1.4 机理、中间体及动力学能力

在一个催化循环中,图 9.1(b),活性催化剂 M 往往是相当不稳定的,而且仅能从催化剂前体(前催化剂)M′原位生成。如果跟踪反应过程,例如用 NMR,我们通常只能观察到 S 的消失和 P 的出现,而无法观察到瞬态的催化活性中间体。我们也许仍只能观察到 M′,因为在任意给定时间里可能只有小部分的金属参与了循环。即使我们似乎观察到一种中间体,也不能确定它不是脱离循环的物种 M.S′。如果在反应中稳定地形成了某种物种,那么它可能是一个催化剂失活产物(catalyst deactivation product)M″,在这种情况下,随着[M″]的增大,催化速率会降低。关于如何确定催化反应的机理可以参考一些优秀的综述[1b]。

催化是一种动力学现象,因此活性可能取决于少部分、甚至非常少的催化剂组分。这里强调了过度依赖光谱分析的危险性。事实上,在催化混合物中,一系列看似合理的中间体都可由光谱分析法观测到,这并不意味着它们就是真正的活性中间体。相反,我们需要表明每个假设的中间体都能足够快地反应以实现产物的生成,也就是说,每个中间体都是有动力学能力的(kinetic competent)。

9.1.5 协同催化

230

协同催化将两个或更多的催化剂例如有机催化剂和金属有机催化剂结合起来,进行多步、一锅法的转变,这可能因为这些催化剂可单独作用于一个总的过程中的个别反应步骤。有机催化剂是一些简单的有机化合物,例如氨基酸、寡肽、Brønsted 酸、Lewis 酸或者氮杂环化合物,可以催化很多种类的有机反应,往往具有很高水平的不对称诱导作用[11]。例如,用外消旋 Rh 催化剂催化烯烃氢甲酰化反应(9.4 节)得到醛后,可以进行由 L-脯氨酸或其衍生物作为有机催化剂的 Mannich 或 aldol 反应,这样不但构建了复杂分子体系,而且能得到不对称产物[12]。

Huff 和 Sanford[13] 有这样一例反应,三种不同的均相催化剂 $RuCl(PMe_3)_4(OAc)$,$Sc(OTf)_3$和 RuH(PNN)(CO)(H)顺序起作用促进了CO_2经由中间体 HCOOH 和 HCOOMe 还原成 MeOH。这显然是一个非常有前景的领域。

9.1.6 失活

对于一个 A+B=C 的反应,有很多原因可能导致催化剂在 A 转化比如约 50%时就停止催化。如果反应已达到平衡,加入产物 C 将推动反应逆向进行。如果共同反应物 B 已经完全消耗,继续加入 B 可能使反应重新启动。但多数情况下反应的停止都是由催化剂失活引起的[14],继续加入新鲜的催化剂可使

反应继续进行。催化剂失活是导致催化效果不佳的关键原因，在这种情况下，确认失败的模式将大大有助于催化剂的优化[15]。

9.1.7 金属和配体的选择

金属的选择倾向于受到所感兴趣特定催化反应的现有工作主导。早期通过 Ti(聚合)、Co 和 Rh(氢化和氢甲酰化反应)以及 Pd(C—C 键偶联)取得的成功，持续影响了研究人员很长一段时间。相关金属如 Zr、Ir 和 Ni 之后才得到关注。孤儿元素，例如 Re，则似乎被落在了后面，目前仍不清楚是因为被疏忽了，还是由于它们的体系反应活性很差。主族金属目前几乎很少涉及，对于催化化学家而言它们是有吸引力的未来研究目标。

有机膦和氮杂环卡宾提供了非常有用的配体，可以对其电子因素以及空间位阻进行调节，因此允许系统地优化催化剂的性能，例如利用 Tolman 图进行优化。NHC 的给电子能力比 PR_3 强得多，例如，当金属氢化物的配体由膦换成 NHC 后，酸性减弱了大概 7 个 pK_a 单元[16]。但是 NHC 也有不利之处，在催化过程中它们有时会与氢配体发生还原消除反应生成自由的咪唑盐而从金属上脱离下来[17]。

231

人们对多功能化或者非纯粹配体越来越感兴趣，这些配体不仅仅与金属键合，还能起到其他作用[18]。一些可以得到或失去电子[19]，一些可以得到或失去质子，在这两种情况下，配体均改变了自身的性质，可能更有效地与金属合作以促进反应进行。一类很有希望的配体中含有分子识别基团，能通过氢键定位底物从而增加选择性。例如，配合物中来自配体的四个 N—H…O 氢键抓住了底物的羧基，从而影响了 ω-不饱和羧酸酯在氢甲酰化反应中的区域选择性[20]。

9.2 烯烃异构化

烯烃上氢取代基的 1,3-迁移使 C═C 双键沿着线性分子链发生移动(如式 9.1)。这经常是其他催化反应中的副反应——有时有用，有时无用。有两种机理可以解释这一迁移过程：一种是经过烷基中间体，图 9.2(a)；另一种是经过 η^3-烯丙基中间体，图 9.2(b)。由于所有步骤都是可逆的，会形成非热力学比例的顺/反烯烃 **9.2** 作为反应初期的动力学产物，但如果催化剂一直保持活性，最终会得到热力学比例的产物。在许多其他的催化反应中，产物的形成基本上是不可逆的，因此非热力学产物比较普遍。例如，在不对称催化中，两个对映异构产物具有相同的能量，那么占主导的产物自动地就是动力学的产物。

9.2.1 烷基机理

在该机理中，需要一个 M—H 键和一个空配位，这样烯烃可与金属配位然

后插入形成金属烷基化物。1-丁烯插入后，能得到一级烷基或者二级烷基，但是一级烷基的β-消除只不过仍得到1-丁烯。二级烷基经β-消除可形成1-丁烯、顺和反-2-丁烯。最初的2-丁烯的顺/反比例取决于催化剂，通常形成顺式异构体更为有利；最终的热力学比例则有利于反式异构体。$RhH(CO)L_3$ ($L=PPh_3$)[21]催化烯烃异构化时就属于这一机理。该配合物是一个配位饱和的18e物种，所以在与烯烃键合前必须先解离一个PPh_3、形成配位不饱和的中间体。

232

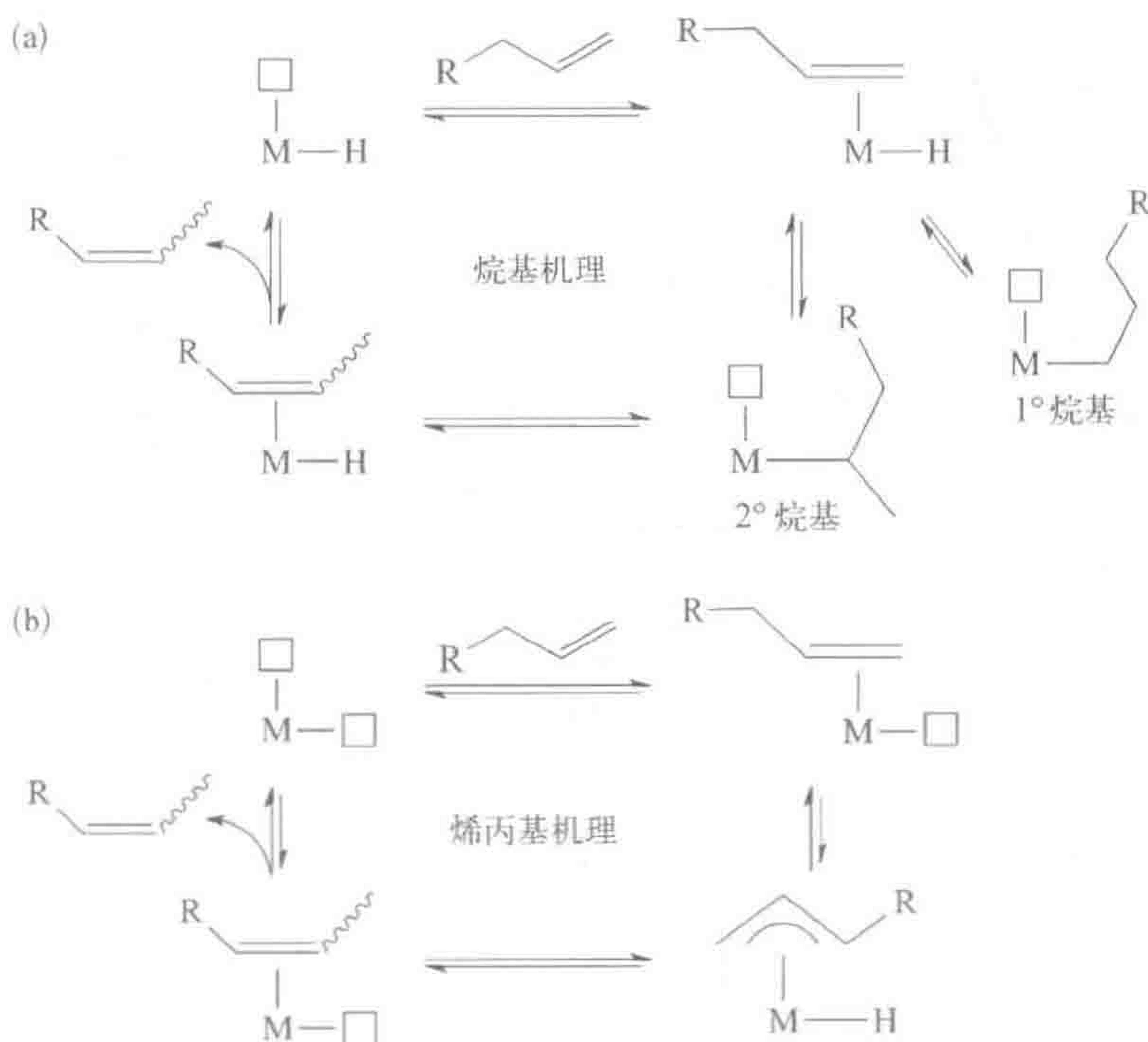


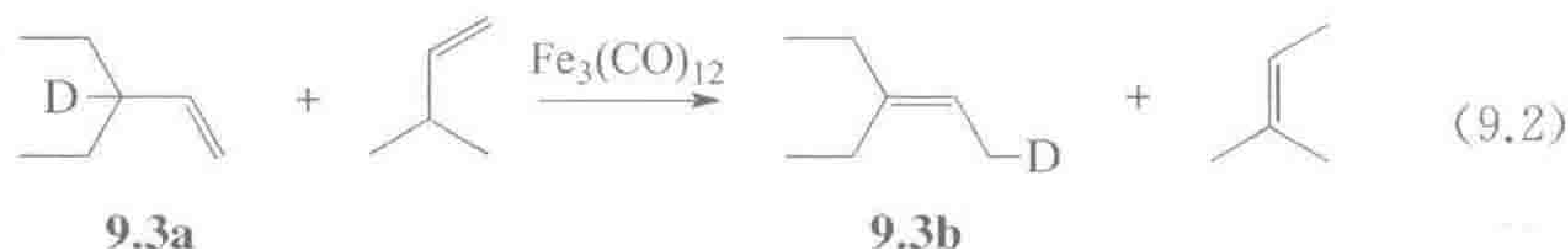
图9.2 烯烃异构化的(a)烷基机理；(b)烯丙基机理。□代表2e空配位或不稳定2e配体占据的潜在空配位

9.2.2 烯丙基机理

该机理需要两个2e空配位，目前已证明采用$Fe_3(CO)_{12}$作催化剂前体时就是这种情况。经加热生成的"$Fe(CO)_3$"被认为是活性物种[22]，作为一个14e片段，$Fe(CO)_3$可能总是与底物或产物结合在一起。图9.2中的空方形代表空配位或者不稳定的配体。在这一机理中，烯烃上活化烯丙基位置的C—H键对金属进行氧化加成，得到η^3-烯丙基氢化物。接着，只需要发生还原消除就可以回到烯烃。如果H回到了原来离开时的位置而不是烯丙基部分的另一端，那么我们只是进行了一个没有产物的循环。

这两种路径可以采用C_5和C_7烯烃混合物的交叉实验(6.6节)加以区别

233 (式 9.2)[23]。如果是烯丙基机理，**9.3a** 中的 D 原子经过分子内 1,3-迁移后最终只应出现在 C_7 产物 **9.3b** 中，而这正是实际所观察到的。如果是氢化物机理，D 原子将会转移到催化剂上，然后会逐步交换转移到 C_5 产物上。



9.3 加氢反应

加氢催化剂[1c]将 H_2 加成到不饱和 C═X 键(X=C、N、O)上。底物可以是烯烃、炔烃以及更具有挑战性的芳烃、腈和酯[24]。催化剂主要有三种类型，其区别是它们活化 H_2 的方法不同，分别是：(1) 氧化加成，(2) 异裂活化，(3) 均裂活化，(4) 外配位层反应，(4)与其他几种的区别在于底物始终不与金属相结合。

9.3.1 氧化加成路径

图 9.3 是 Wilkinson 催化剂 $RhCl(PPh_3)_3$ (**9.4**)催化加氢的一个循环。通过加氢形成二氢化物，导致其中一个 PPh_3 配体不稳定，产生一个空位用于烯烃结合。

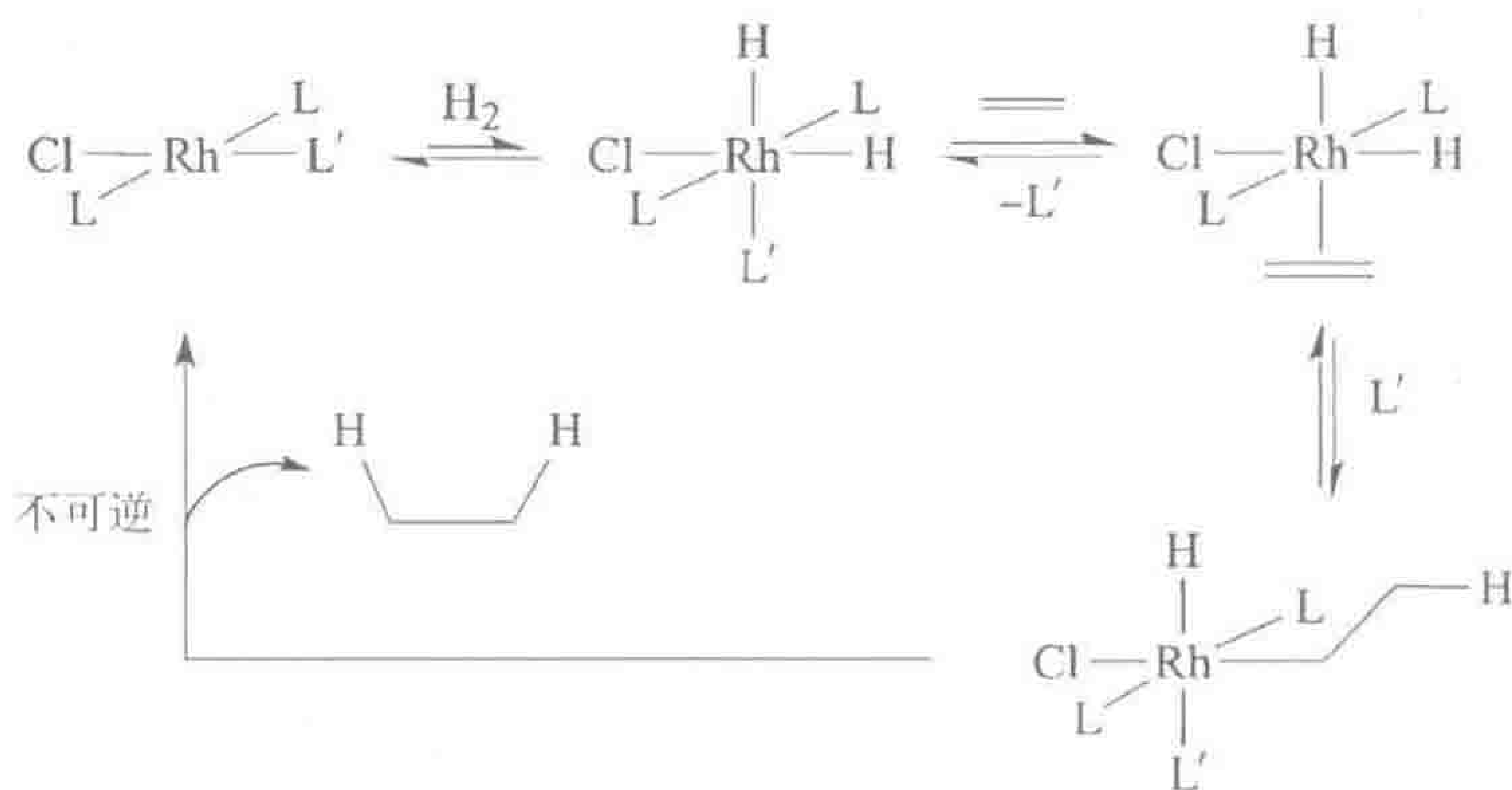
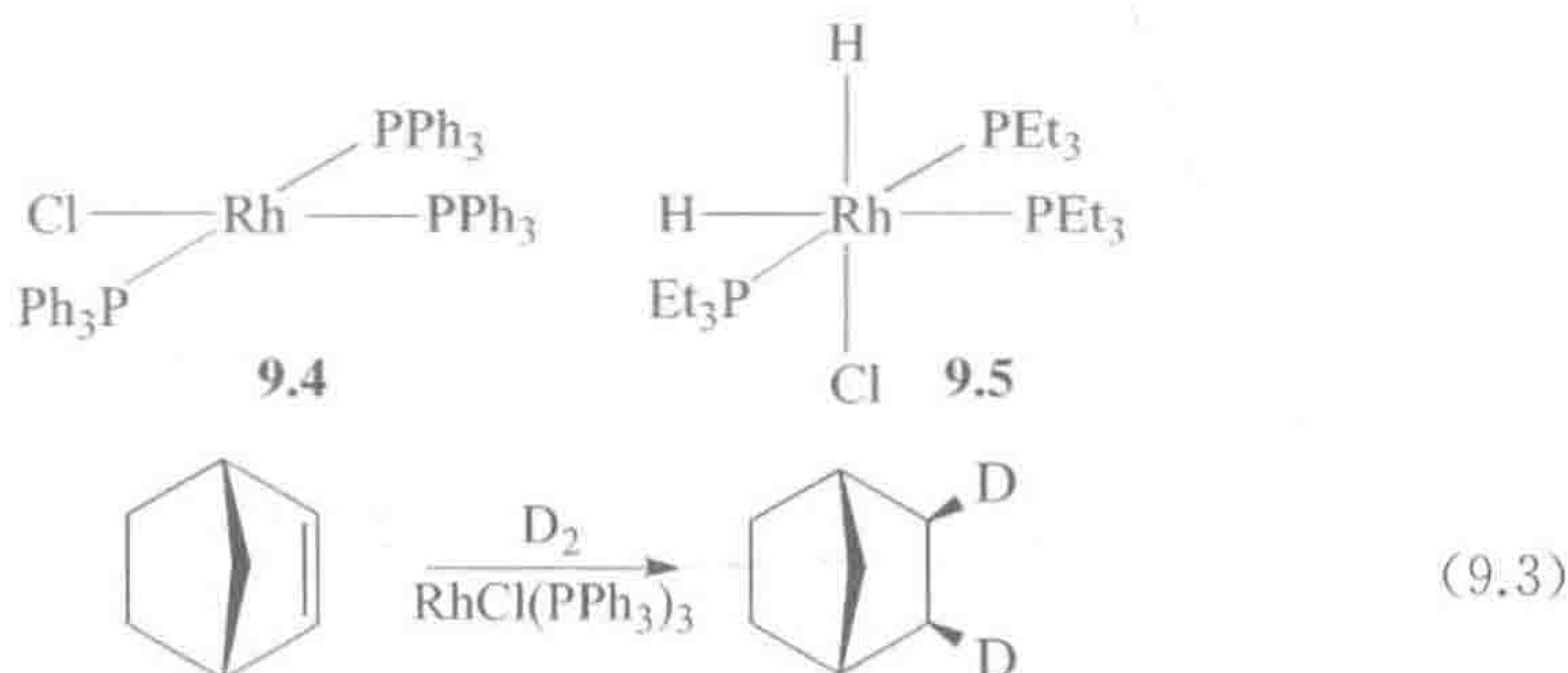


图 9.3 Wilkinson 催化剂($L=PPh_3$)催化烯烃氢化反应的一种机理。然而其他路径也有可能，显而易见的是 PPh_3 的解离发生在 H_2 与金属结合之前，该情况下，L′=溶剂

234 就像在异构化中的一样，烯烃插入 Rh—H 键，但中间体烷基化物不可逆地与第二个氢配体发生还原消除形成烷烃。这是一个理想的机理[2]，因为 **9.4** 也能失去 PPh_3 形成 $RhCl(PPh_3)_2$，以及与这些拥有各自催化循环的物种通过

氯桥发生二聚。事实上，反应的大部分都是经由 $RhClL_2$ 进行的，因为它与 H_2 的反应要比 **9.4** 快得多。可逆性方面的证据表明 H_2 对三配位的 d^8 $RhClL_2$ 进行氧化加成得到五配位的 d^6 RhH_2ClL_2，比从四配位的 **9.4** 到相应六配位结构的转化要快，而这与 6.6 节中讨论的五配位 d^6 物种能更快地发生还原消除的趋势是一致的。在 Tolman 的一个关键研究中[25]，在 H_2 气氛下通过 ^{31}P NMR 可以直接检测到二氢化物以及处于 H 反位的 PPh_3 的可逆解离过程，后者是根据相应共振信号峰变宽进行推断的，这些将在 10.5 节继续讨论。图 9.3 中的机理预示氢气与烯烃进行顺式加成，尽管只有在类似式 9.3 的情况下才能如此判断。



(9.3)

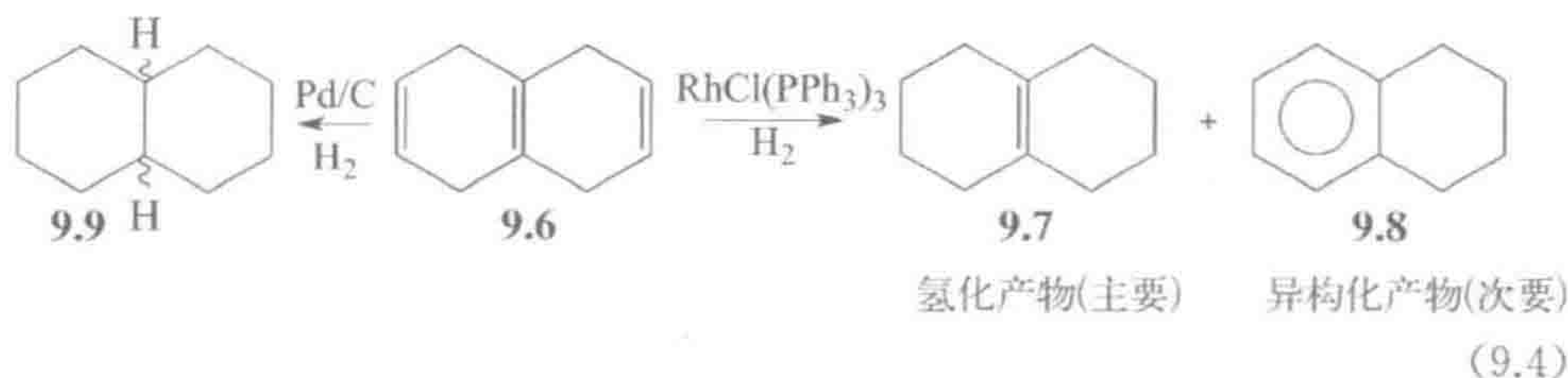
图 9.3 表示的是氢化物机理(hydride mechanism)，即 H_2 先于烯烃加成到金属上。有时，烯烃先键合到金属上(烯烃机理，olefin mechanism)，如为 Schrock-Osborn 催化剂[$Rh(dpe)(MeOH)_2$]BF_4 所建议的机理，该铑物种是催化剂前体[(cod)Rh(dpe)]BF_4 的大位阻环辛二烯(cod)配体在甲醇中发生氢化得到的。

为了键合两个氢配体和一个烯烃，16e 的催化剂 $RhCl(PPh_3)_3$ 需要首先解离一个 PPh_3 配体。**9.4** 的 PEt_3 类似物与 H_2 反应后得到稳定的二氢化物 $RhH_2Cl(PEt_3)_3$，**9.5**。其小位阻的 PEt_3 不发生解离，所以 **9.5** 没有催化活性。具有催化活性的 PEt_3 类似物也是可能得到的，如原位氢化[(nbd)RhCl(PEt_3)$_2$]可得到 $H_2RhClL_2$①中间体。在氢气气氛下，降冰片烯(nbd)被氢化而从金属上脱离，得到有催化活性的 $RhH_2Cl(PEt_3)_2$。

对于氢化催化剂，异构化通常是一个次要的过程，如果烷基中间体在发生还原消除之前发生了 β-消除就会导致异构化。比较理想的催化剂，如 **9.4**，倾向于只发生很少的异构化。没有位阻的烯烃更为有利：单取代＞二取代＞三取代＞四取代＝0。这意味着 **9.4** 将三烯 **9.6** 大部分还原成八氢萘 **9.7**(式 9.4)。多相催化剂不能得到这些产物，只得到完全饱和的十氢萘 **9.9** 和异构化产物 1,2,3,4-四氢萘 **9.8**(式 9.4)。酮的 C═O 双键和亚胺的 C═N 双键仅

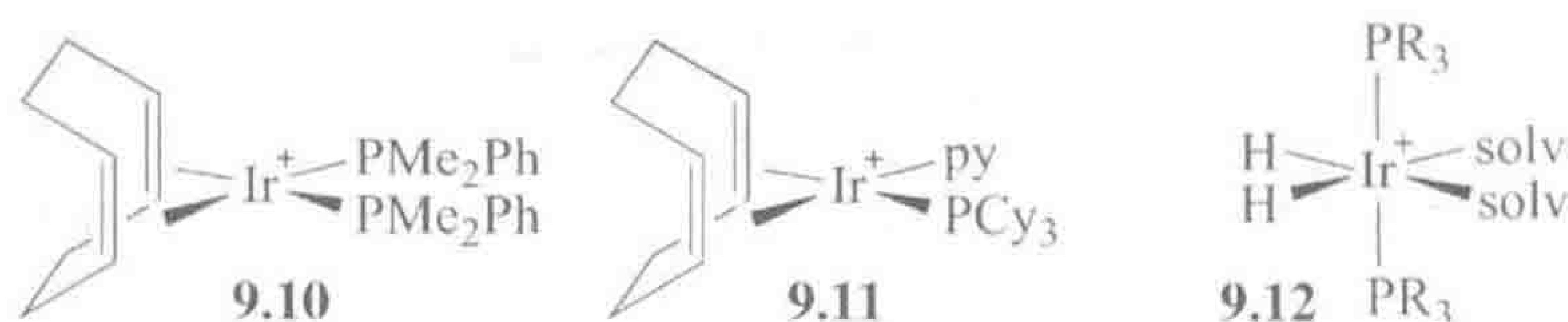
① 译者注：这里 L＝PEt_3。

能被某些催化剂成功还原。其他能被多相催化剂还原的官能团，如—CN、—NO_2、—Ph 和—CO_2Me，很少能被均相催化剂还原。



(9.4)

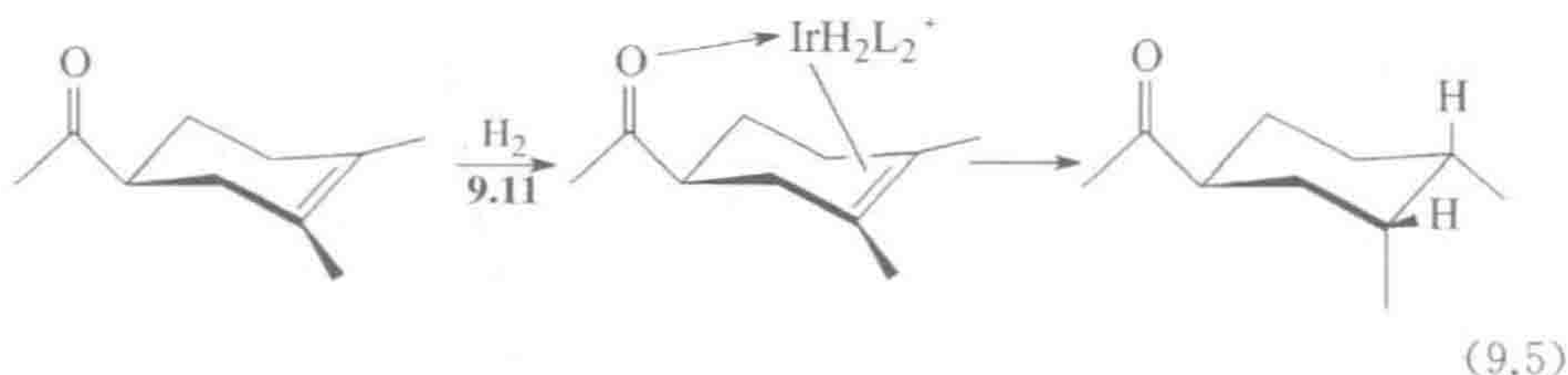
9.4 的铱类似物 $IrCl(PPh_3)_3$ 没有催化活性，这是因为第三过渡系金属的 M—L 更强，使得 $IrH_2Cl(PPh_3)_3$ 无法失去 PPh_3。利用在 Rh 催化剂中所采取的通用策略，我们可以得到更有效的催化剂 **9.10** 和 **9.11**[26]。氢化时，这些结构倾向于结合溶剂分子，例如乙醇，得到可分离的物种 **9.12**(solv＝丙酮、乙醇或水)。由此，催化剂可以在配位能力比 EtOH 弱得多的 CH_2Cl_2 中使用，其中 **9.11** 比较不寻常，它可以还原位阻很大的烯烃。由于最初的实验在乙醇中进行，而乙醇是当时氢化反应的常规溶剂，所以人们一开始并没有发现 **9.10** 具有高活性。因此，建议在各种不同的条件下进行新催化剂的筛选。Ir(Ⅲ)/(Ⅴ)的循环可能适用于 **9.11**，这与 **9.4** 已被接受的 Rh(Ⅰ)/(Ⅲ)催化循环正好相反[16]。



9.3.2 导向效应

236

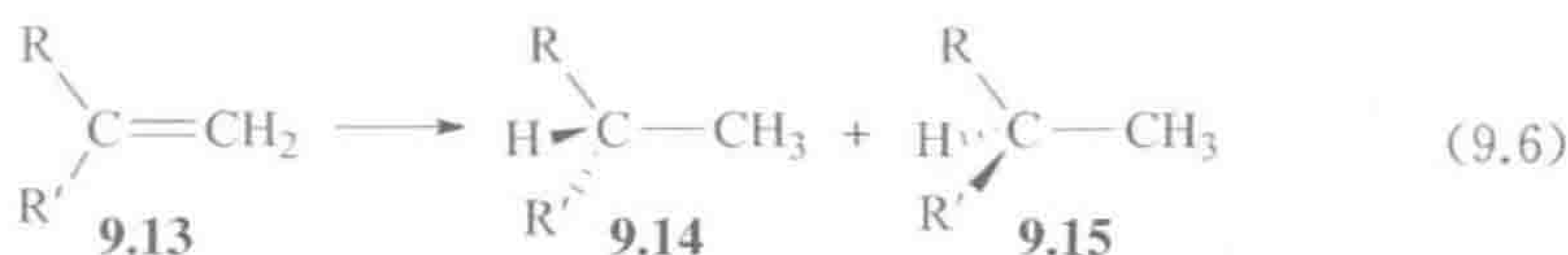
9.11 显示出很强的导向作用，即若底物上有一个导向基团(例如，—OH、—COMe 和—OMe)，则 H_2将加成到该导向基团所在的同一面(式 9.5)。金属上的净正电荷使其足够硬从而能够与导向基团结合，如在式 9.5 所示的铱二氢中间体中，$\{IrLL'\}^+$是一个 12e 片段，有足够的位点去结合所有需要的配体。在饱和酮的四种可能的几何异构体中，仅生成了其中的一种，即只得到了 H_2 加成到导向基团顺式位置的产物。



(9.5)

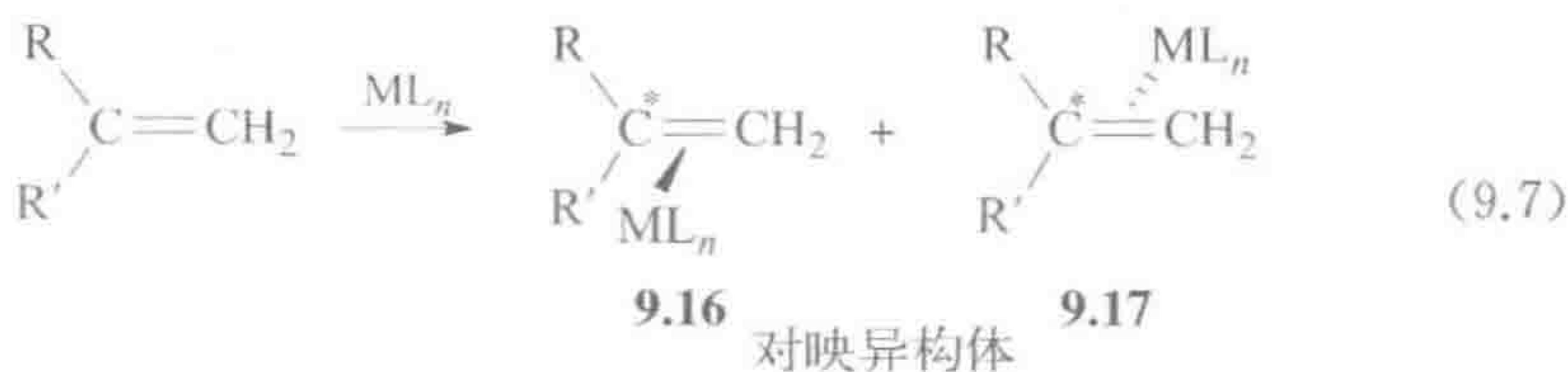
9.3.3 不对称催化

2001 年颁给 William S. Knowles，Ryoji Noyori 和 K. Barry Sharpless 的诺贝尔化学奖强调了不对称催化的重要性。不对称催化的一个典型例子，Schrock-Osborn 催化剂$[(cod)RhL_2]^+$，在与纯手性的配体结合后，可不对称还原前手性烯烃 **9.13**。非手性的 **9.13** 可得到纯手性的氢化产物 **9.14** 或 **9.15**（式 9.6）[27]，但其难点在于找到一个配体和适合的反应条件以高倾向性得到其中一种实际有用的对映异构体：

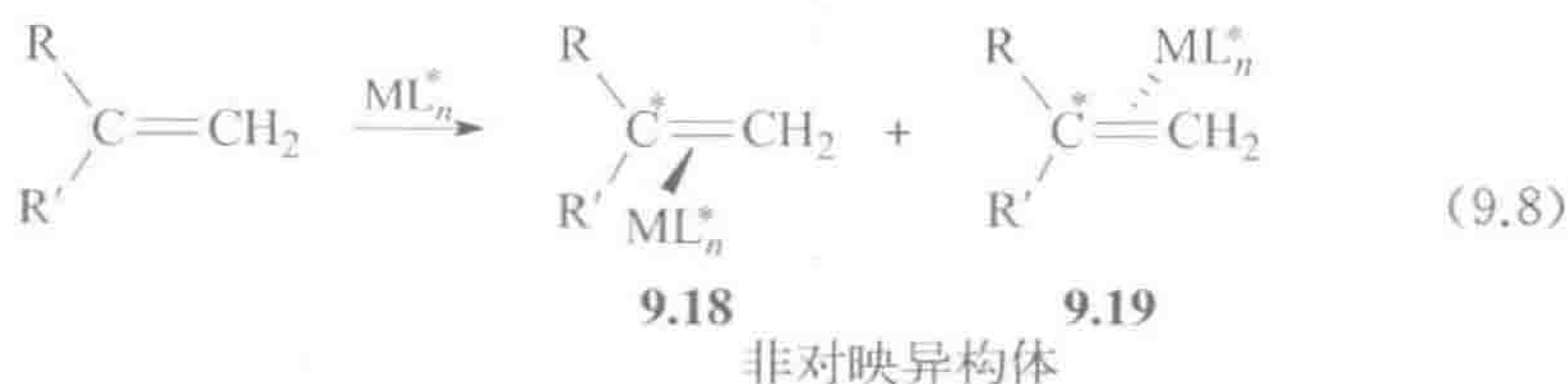


(9.6)

在 **9.13** 中，如果 H_2优先从其中一面而不是另一面进行加成，就可能实现不对称氢化。式 9.7 显示了一个前手性烯烃如何与非手性金属结合生成两个对映异构体；也就是说，尽管配体或者金属都是非手性的，但是结合后的配合物是手性的。我们将具有四种不同取代基的"手性碳原子"用星号标记，其中一个取代基是金属。



(9.7)



(9.8)

具有纯手性 L*配体的催化剂 ML_n^*确实能使 H_2倾向于加成到前手性烯烃的其中一面。在式 9.8 中，并没有生成能以相同速率反应得到外消旋混合产物的对映异构配合物 **9.16** 和 **9.17**，我们得到的是一对非对映异构的烯烃-催化剂配合物 **9.18** 和 **9.19**，它们存在两个不对称中心，即配位的烯烃和 ML_n^*部分。由于非对映异构体具有不同的化学性质，**9.18** 和 **9.19** 具有不同的氢化速率。这一偏差使我们能得到一对对映异构产物 **9.14** 和 **9.15**的其中一个。催化剂的每个对映体应该理想地得到加氢产物中的其中一个对映异构体。这个反应的价值在于从少量光学纯的配体 L*出发就可以得到大量的对映体产物。这也是酶催化得到纯对映体的自然途径，

其选择性近乎完美。

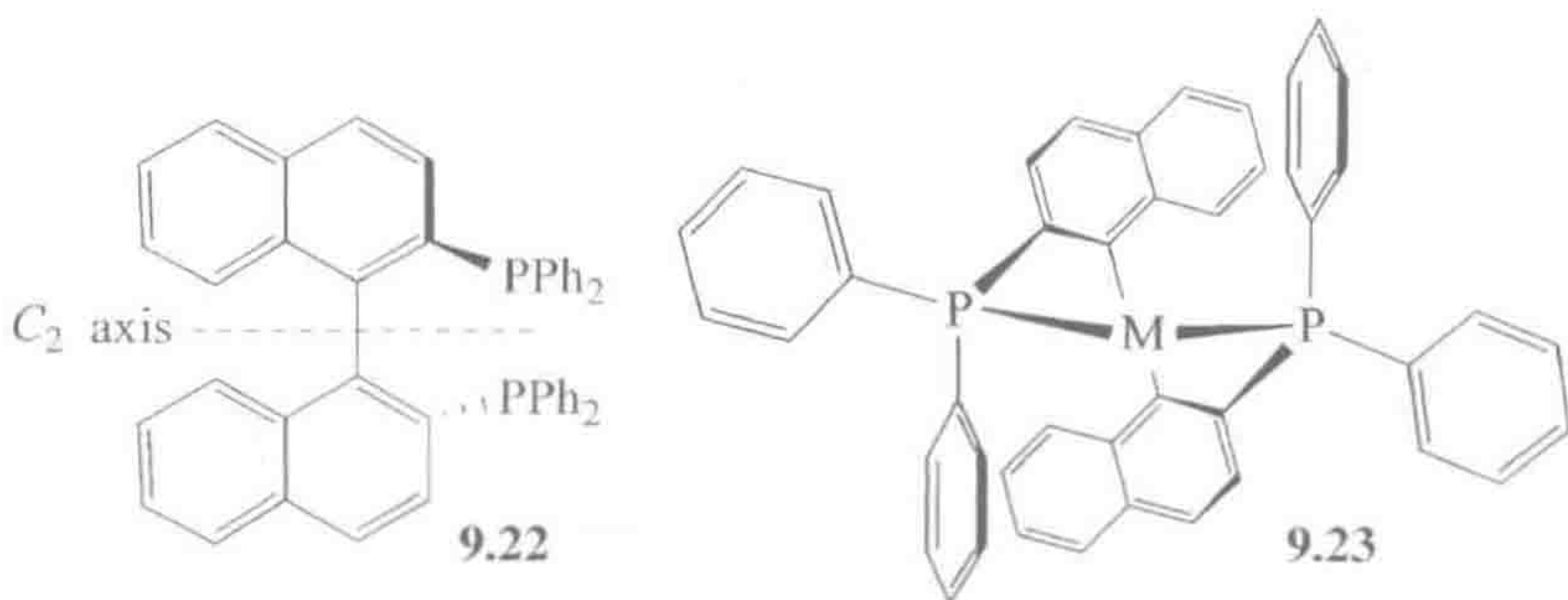
在不对称氢化中，一些比较有利的例子可取得 95%～99%的 e. e.值[e.e.＝100×{主要异构体含量－次要异构体含量}/{两种异构体总量}]。第一批以高 e.e.值被还原的烯烃含有可配位的基团，例如 **9.20** 和 **9.21**。



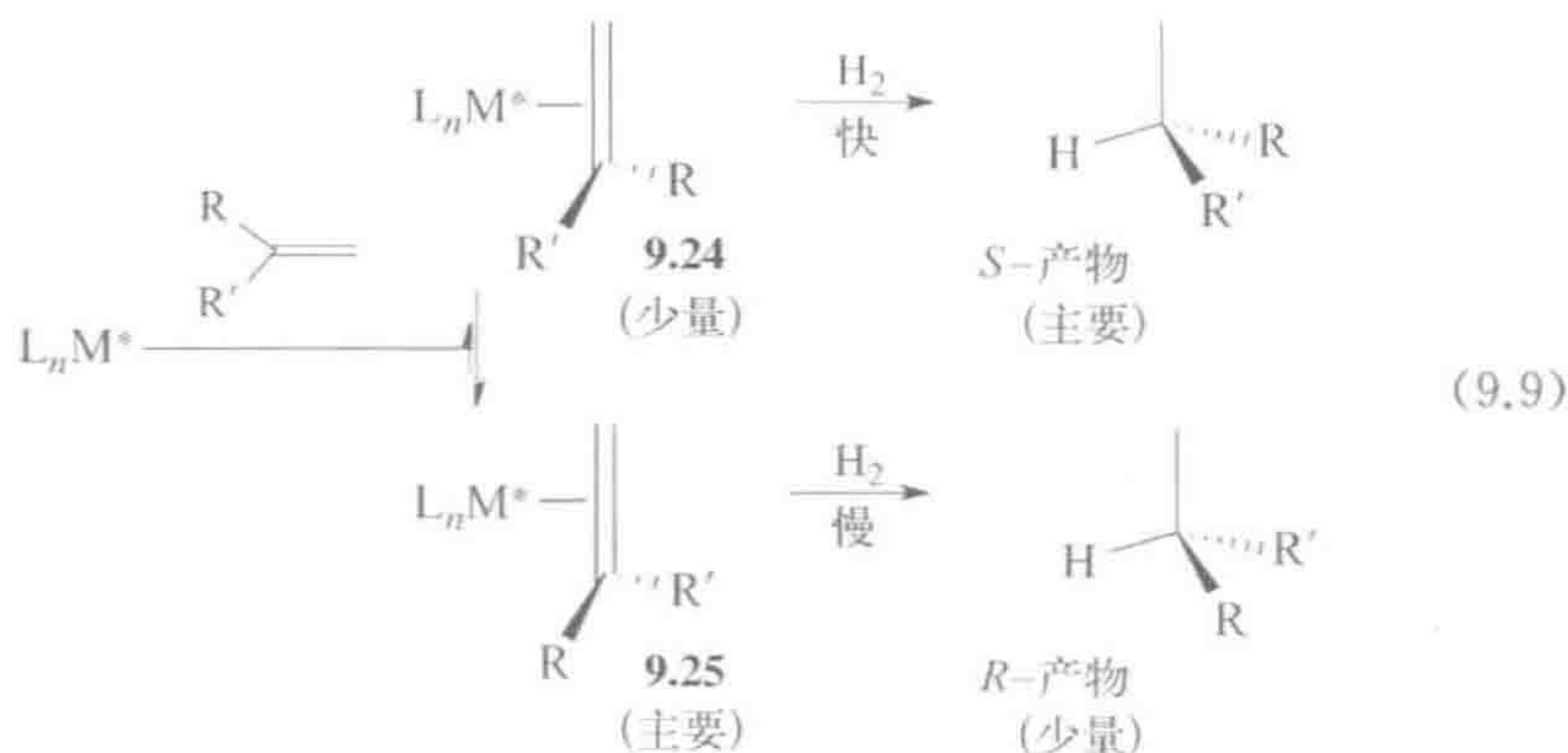
这些烯烃通过酰胺羰基与金属键合，就像在导向氢化反应中的一样。这样增加了烯烃-催化剂配合物的刚性，也相应增加了体系的手性识别能力。与导向氢化反应中的情形一致，12e 的催化剂片段是必需的，其确实由 Schrock-Osborn 催化剂前体的氢化反应生成。

一些最好的手性配体，如 BINAP(**9.22**)，具有一个 C_2 轴，使得它们具有螺旋桨一样的对称性，可以向左或者向右扭转。这些手性中心迫使 BINAP—金属配合物的构象发生扭转，进而导致 PPh_2 基团采取手性、螺旋桨似的排列(**9.23**)。这些基团将手性信息从不对称中心传递到处于催化剂相反一侧的烯烃结合点上。C_2 对称性的优势在于无论底物如何与金属催化剂结合，它们面对的都是相同的手性环境。

238

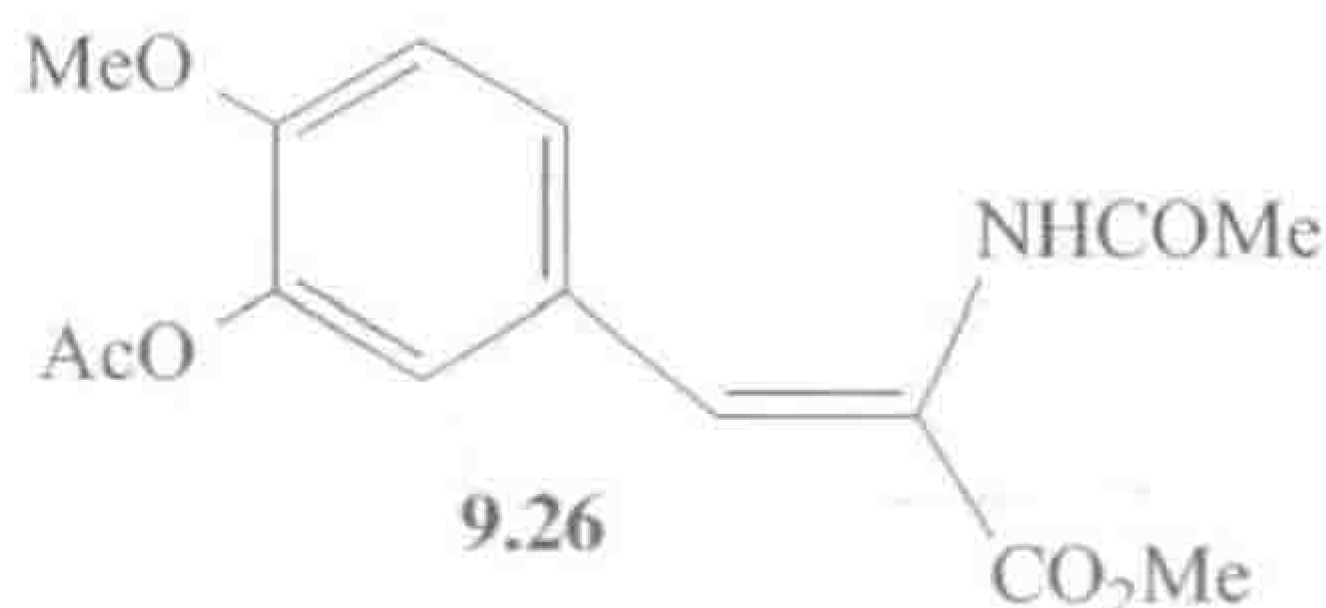


人们曾经认为键合优势——底物的一面比另一面能更好地与催化剂结合——总是决定了不对称诱导的识别力，因此底物前手性 *S* 面优先与金属键合时将得到 *S* 构型产物。在一个经典的研究中，Landis 和 Halpern[28] 发现，对于一个得到 *S* 构型产物的催化剂，金属却优先与“错误”的前手性 *R* 面配位(**9.24**)。动力学研究表明，次要异构体的反应速率必须是主要异构体的 10^3 倍(式 9.9)才能产生 *S* 构型产物。氢化反应快速降低了次要异构体的浓度，但 **9.24** 和 **9.25** 相互转化得更快，由此次要异构体的不足很快被弥补。这一普遍现象现在称作 Halpern 选择性[29]。



(9.9)

烯烃不对称加氢反应已被成功应用于镇痛药萘普生以及治疗帕金森病的药物 L-DOPA 的商业化生产中[30]，后者通过烯烃 **9.26** 的氢化反应得到。



另一个成功商业化的事例是诺华公司利用铱催化剂从亚胺不对称合成除草剂(S)-异丙甲草胺。铱催化剂的关键优势是具有极高的反应速率(>200 000 TOF·h^{-1})和催化剂寿命(~10^6 TON)，但其 e.e.值比铑催化剂要低很多。这表明 C═N 键可以被氢化还原，此外对于工业应用来讲，不仅仅需要高 e.e.值，单位时间每单位反应器体积的生产力也很重要。

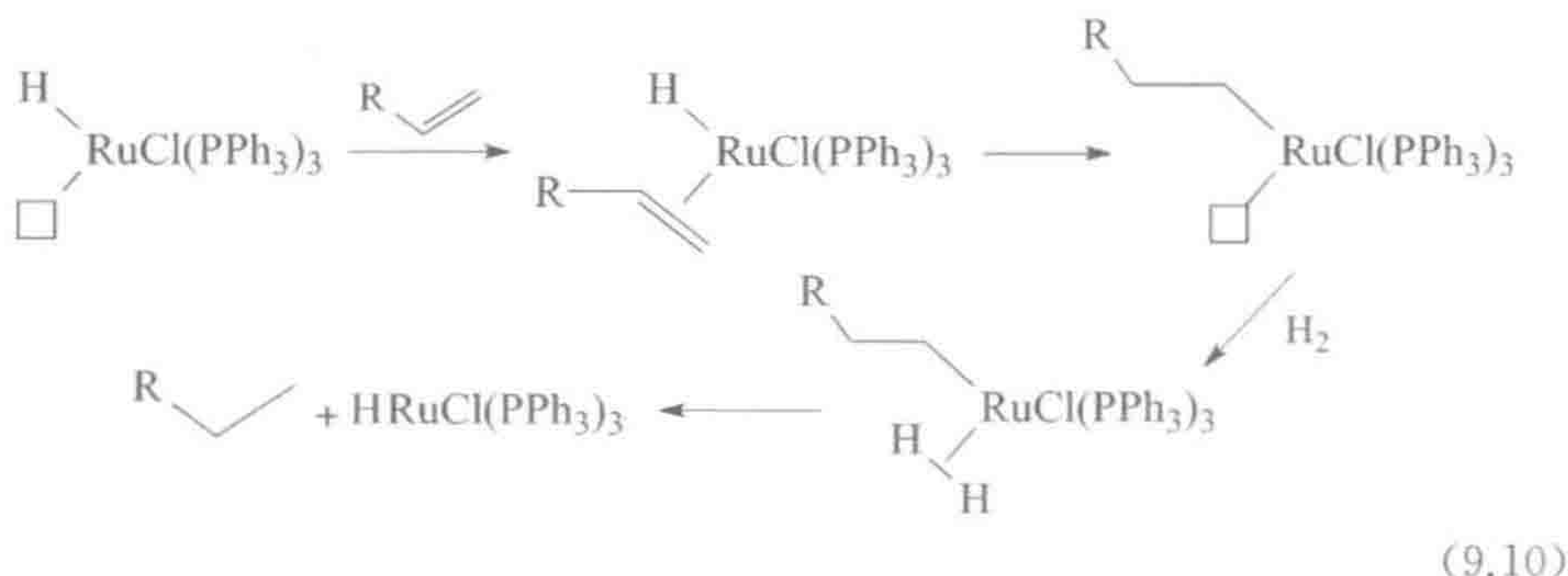
9.3.4 可逆性

在氢化反应中，最后一步即产物的还原消除是不可逆的。这与烯烃异构化的可逆性形成鲜明的对比。在一个可逆循环中，产物之间能自己达到平衡，如果催化剂一直保持活性，最终会获得热力学的混合物。在不对称氢化反应中却并非如此；如果出现这种情况，那么 *R* 和 *S* 构型产物将最终达到平衡，e.e.值随着时间推移将最终变成零。只有最后一步不可逆的不可逆催化循环，才能得到非热力学的最终产物比例。这意味着我们可以利用不同的不可逆催化剂得到不同的动力学产物比例。可逆催化剂在最初能得到非热力学控制的产物比例，但最终比例将是受热力学控制的。

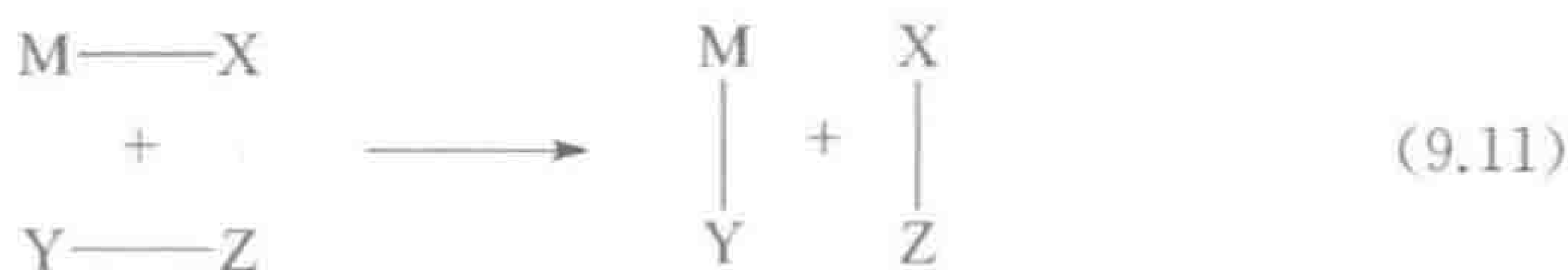
9.3.5 H_2异裂活化

催化剂如[$RuHCl(PPh_3)_3$][31]通过σ-键复分解(σ-bond metathesis)[32]使 H_2异裂活化(式 9.10)，σ-键复分解反应的基本形式如式 9.11 所示，式中 Y

通常代表氢原子。



(9.10)

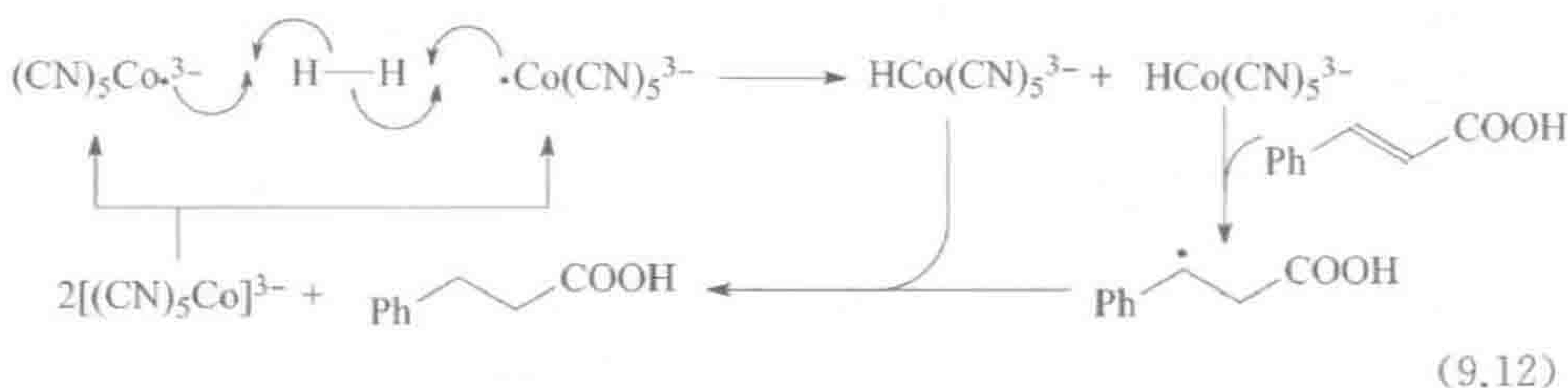


(9.11)

经过一个 $Ru^{II}(H_2)$中间体，金属得到了与氧化加成-还原消除反应序列相同的产物，但反应过程中避免了氧化加成，Ru 避免了形成非常不稳定的 Ru(Ⅳ)。除此之外，这些催化剂与进行 OA 反应的催化剂非常相似。作为一个 16e 的氢化物，$RuH_2(PPh_3)_3$能与烯烃配位，发生插入反应得到烷基化物，然后通过 H_2异裂活化释放出烷基，在此过程中烷基夺取质子，H^-与金属结合使催化剂再生。

9.3.6　H_2均裂活化

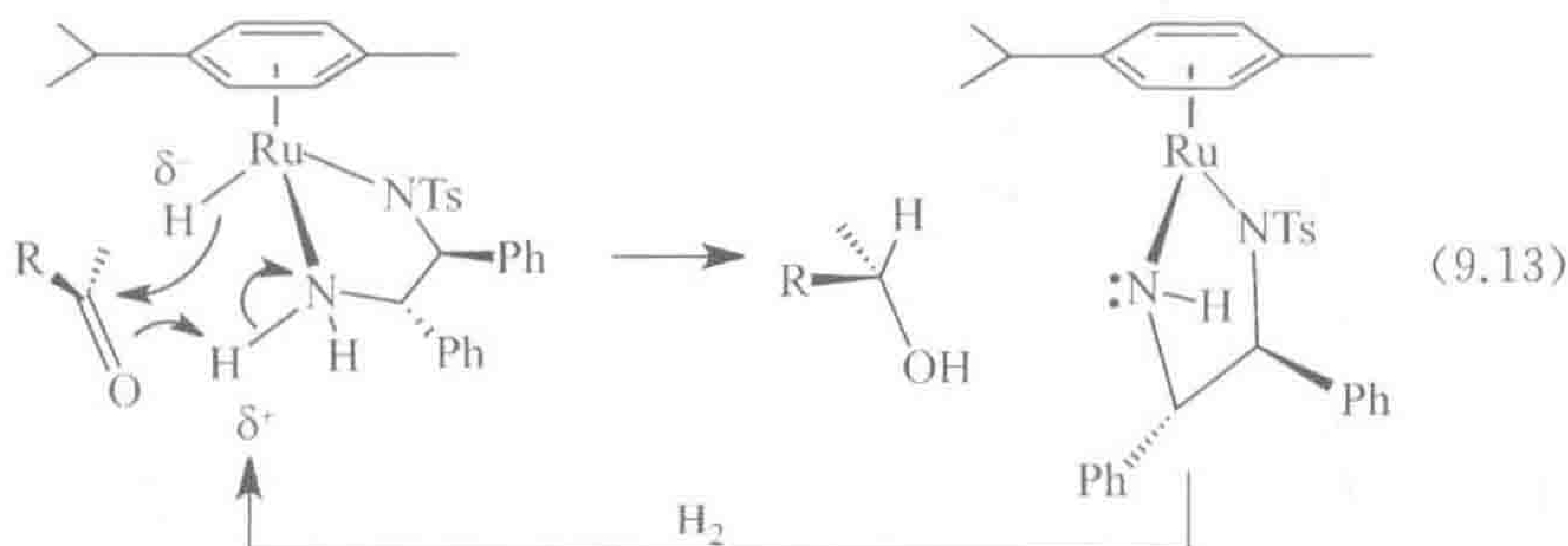
Iguchi 的顺磁性 $d^7[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$，是一个很早(1942 年)被发现的均相氢化催化剂，属于一类很罕见的通过双核氧化加成使 H_2均裂活化的催化剂之一。这种情况对于该 Co(Ⅱ)配合物离子来说并非不合理，$[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$是一个金属中心的自由基，具有非常稳定的增加 1 个氧化态的 Co(Ⅲ)。一旦形成$[HCo^{III}(CN)_5]^{3-}$，在第二步一个氢原子就会转移到底物上，该步作为外配位层反应不需要金属具有空配位，但需要形成的有机自由基中等程度稳定——因此 Iguchi 催化剂只能还原活化的烯烃，例如肉桂酸离子，该结构中形成的是苄基自由基，可以通过共振实现稳定。最后，在第二个外配位层步骤中，有机自由基从第二分子钴氢化物上夺取 H・形成最终的饱和产物。



(9.12)

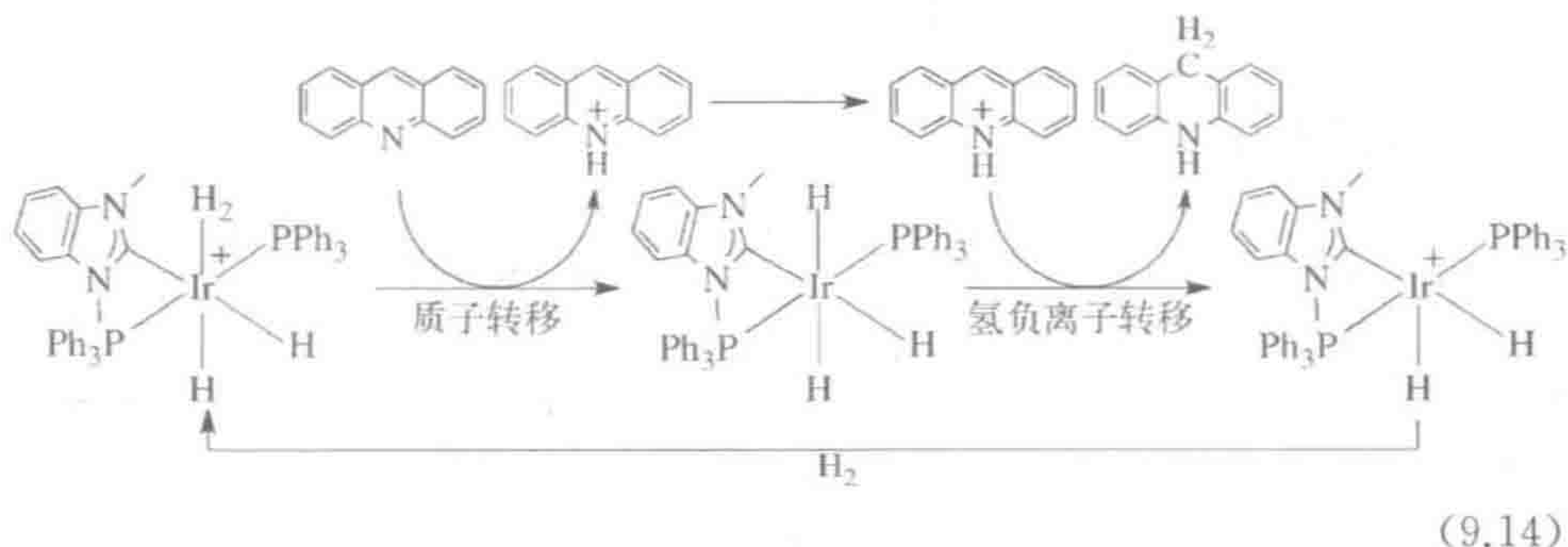
9.3.7 外层氢化

Noyori[33a]的高效不对称氢转移催化剂(式 9.13)经过外配位层途径进行催化氢化,目前该机理越来越重要[33b]。金属向底物 C═O 的碳原子提供一个 H^-,同时相邻的 Ru—NH_2R 基团向 C═O 的氧原子提供一个质子。之后氢气结合到新的 16e 金属上形成分子氢配合物,导致质子转移到配体上,使体系回复到原来的状态。特别令人感兴趣的是金属的氧化态始终未变。



(9.13)

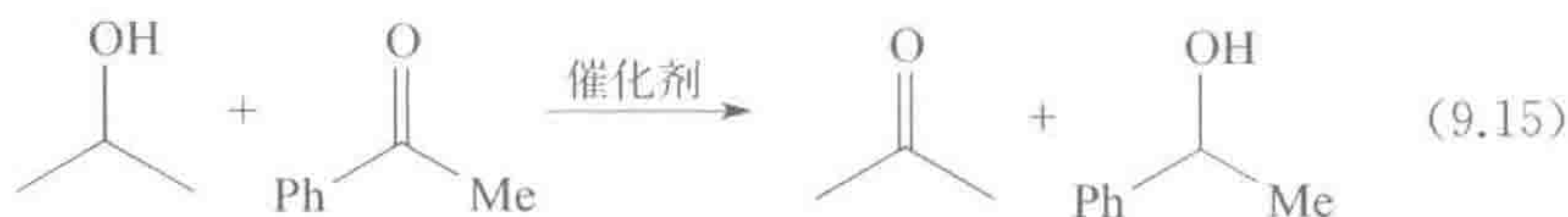
喹啉的外配位层氢化反应涉及一个非协同的氢转移过程,首先是分子氢配合物的一个 H^+ 转移到喹啉 N 上。这使 C═N 键极化,有利于 H^- 进一步从生成的金属氢化物上转移出去[34]。在整个过程中也没有任何氧化态的变化。OA/RE 机理需要氧化态变化 ΔOS 为 2,这适用于贵金属(如 Ir(Ⅰ)、(Ⅲ)、(Ⅴ)),但是不适用于廉价金属(如 Co(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ))。这说明 ΔOS=0的机理可能更适用于廉价金属——确实如此,在式 16.34 中,我们将看到[Fe]氢化酶采取的反应过程与式 9.14 非常相似,也是一个 ΔOS=0 的机理。



(9.14)

9.3.8 转移氢化

转移氢化可以使用一种液体代替自由 H_2,典型是异丙醇,既是溶剂又是反应物,可以为底物提供 H^+ 和 H^-[35]。异丙醇的使用简单容易,这使得转移氢化成为工业应用的一个很好的选择。



(9.15)

242

该反应特别有利于酮和亚胺的还原以及不对称催化(第 14.4 节)。Bäckvall 及合作者表明在 80℃加入碱作促进剂时,$RuCl_2(PPh_3)_3$的催化效果非常好。碱的作用无疑是形成异丙氧基负离子,其可能通过与钌键合后进行β-消除生成金属氢化物和丙酮。

9.3.9 纳米颗粒

由于催化作用可以是反应混合物中很少量的高活性成分产生的,所以很容易将观察到的催化活性错误地归功于光谱分析所检测到的催化剂主要成分[36]。几乎没有均相催化剂可以使苯氢化,但非均相催化剂如金属铑却可以容易地做到。这意味着芳烃氢化是一面"红旗",用以表明可能是表面上的均相催化剂发生了部分分解,形成的金属纳米颗粒介入了反应。它们的颗粒大小在 1~100 nm,意味着这些纳米颗粒可能悬浮在溶剂中,模仿均相催化剂。使这一问题复杂化的是,确实有几个真正的均相芳烃氢化催化剂被发现,如$[Cp^*RhCl_2]_2$,但证明催化体系的均一性是一件非常困难的事[37]。最后,如果考虑可能形成一些催化剂簇,则均相与多相催化没有太大的区别。如果小的M_4簇合物具有催化活性,那么可认定为均相催化剂,M_{400}的簇合物可被认为是非均相的,而M_{40}则介于两者之间。

实现不对称催化可能被认为是催化剂均相性的保证,因为这一结果在传统上被认为是与均相催化直接关联的。事实上,纳米颗粒可以与不对称配体结合而产生高水平的不对称催化作用,甚至当它们在催化循环中由均相催化剂前体原位生成时也是如此[38]。

9.4 烯烃的氢甲酰化反应

在二十世纪三十年代后期,Otto Roelen 发现了烯烃的氢甲酰化反应,或者叫羰基化过程(oxo process),这是最早实现商业化应用的重要均相催化反应之一。他发现在$Co_2(CO)_8$催化下通过H_2和 CO 的加成可以将C_n烯烃转化成C_{n+1}的醛;醛能进一步被还原成醇(式 9.16),这取决于反应条件。现在每年有几百万吨的醛和醇利用这一反应生产。

243



(9.16)

在图 9.4 所示的反应路径中，$Co_2(CO)_8$首先与 H_2通过双核氧化加成反应生成活性催化剂 $HCo(CO)_4$。之后 CO 解离产生空配位用于烯烃的键合。第一步反应与氢化反应相似，通过烯烃插入形成烷基化物。由于没有第二个 Co—H 存在，Co—R 不能像在氢化反应中一样与 H 发生还原消除，因此烷基迁移插入 M—CO 形成酰基配合物 M—COR。接着，H_2与金属结合经过 H_2异裂（如式 9.10）生成产物醛，并使催化剂再生。

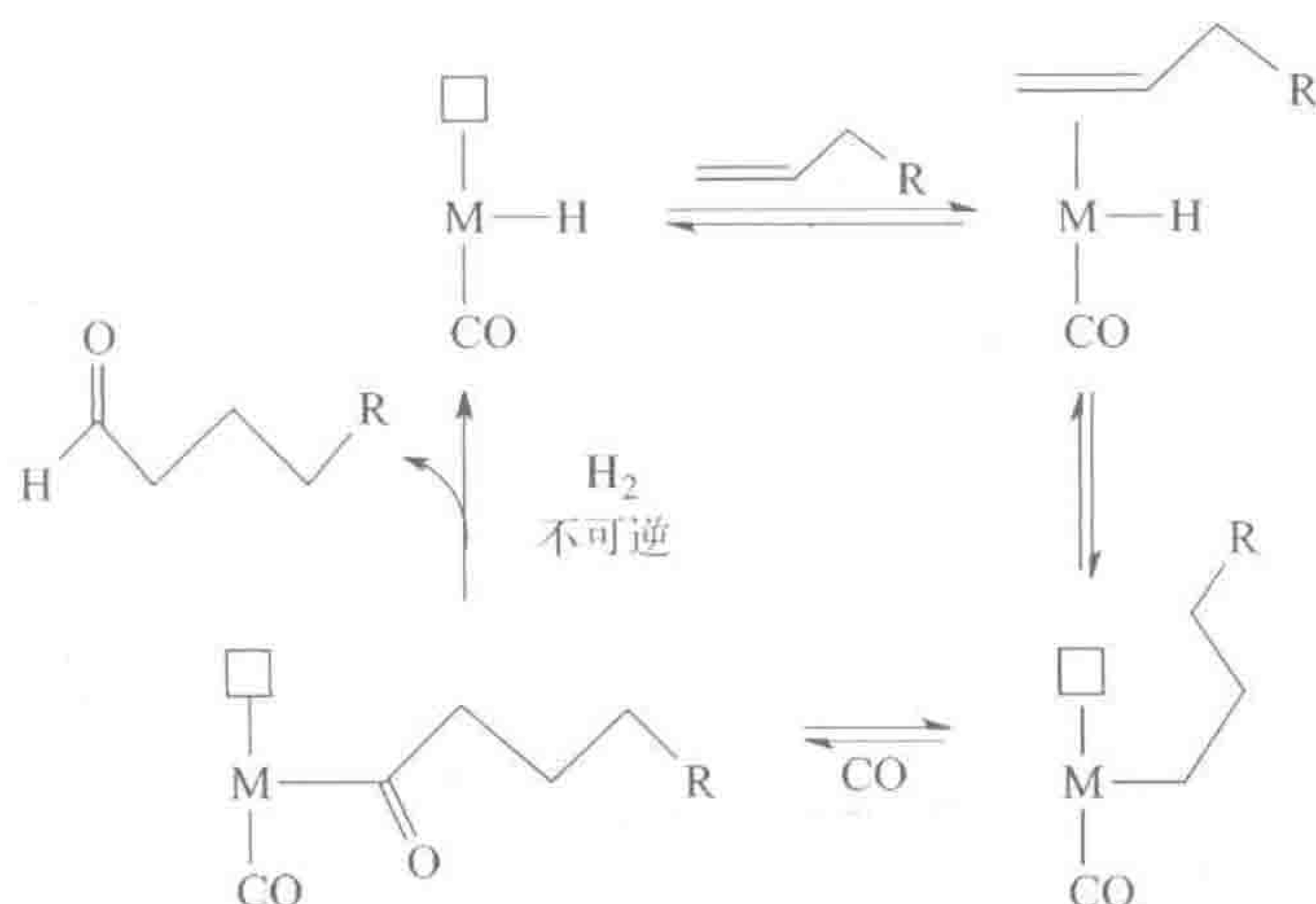


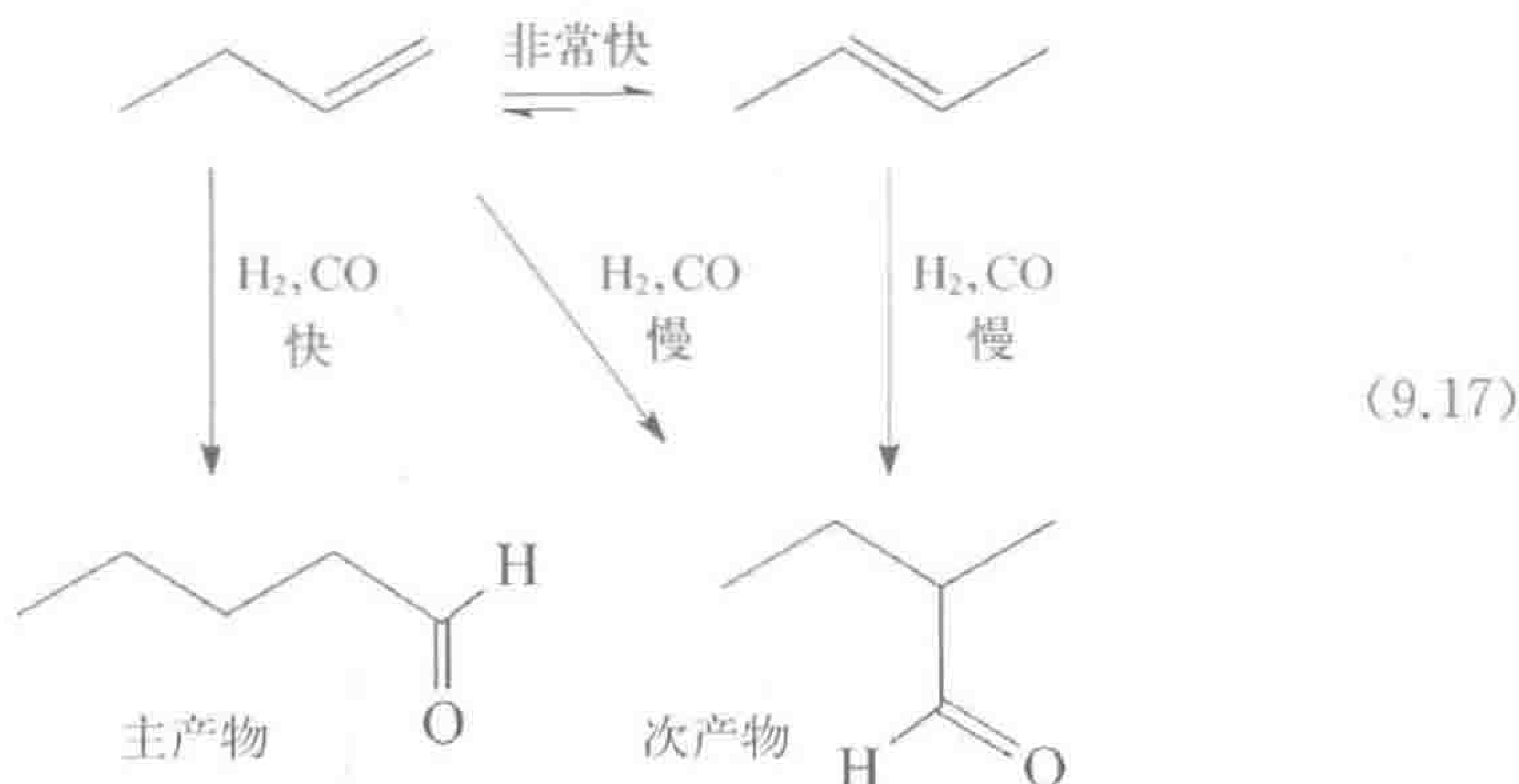
图 9.4 $HCo(CO)_4$催化氢甲酰化反应的催化循环。烯烃插入也能在相反的方向进行，从而得到二级烷基化物，最后形成支链或异构醛RCH(Me)CHO，此处未画出这一平行发生、不太重要的副反应

根据烯烃插入的方向可得到一级烷基化物和二级烷基化物，对应于一级醛和二级醛。直链的一级醛更具有商业价值，因此有利于得到它的催化剂受到了青睐。产物的区域化学通常不是由烯烃插入的方向决定——一个可逆的步骤，而是由一级和二级烷基通过向 CO 迁移而被不可逆捕获的速率决定；这是循环中的选择性决定步。Slaugh 和 Mullineaux 作出了商业上重要的发现，将 $P(^nBu)_3$加入 $Co_2(CO)_8$中不仅使催化活性大大提高——单独用$Co_2(CO)_8$需要 100～300 atm H_2/CO 压力，加入膦配体后只需要 5～10 atm——而且更倾向于形成一级醛[正构与异构体的比值为 8 : 1(加入膦配体)4 : 1]。$P(^nBu)_3$的空间位阻既促进了小位阻一级烷基的形成，更为重要的是又加快了迁移插入速率。铑配合物$RhH(CO)(PPh_3)_3$是一个活性更高的催化剂，可在 1 atm H_2/CO 压力、25℃条件下催化反应，并更利于选择性地得到一级产物。

244

由于 Co 和 Rh 的催化剂对烯烃异构化的活性也很高，所以从 1-丁烯和 2-丁烯出发几乎得到相同的醛混合物。这表明具有商业价值的正构醛也可以从更便宜的内烯烃得到。催化剂首先将 2-丁烯异构化成含有 1-丁烯的混合物，而 1-丁烯发生氢甲酰化反应的速度要快得多，最终产物以正构醛为主。反应中 1-丁烯总是烯烃混合物中含量较少的成分，但正构醛最终由它得到，

因此这是另外一个催化过程中主要产物由含量较少的中间体得到的例子，从中也得出了一个普遍性原则，即我们在催化溶液中看到的可能与催化循环几乎没有关联。

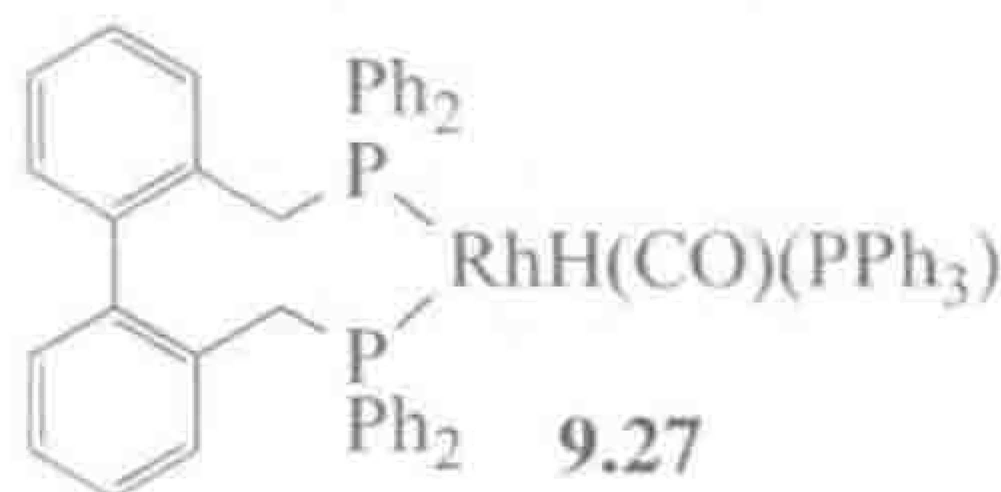


(9.17)

螯合型膦配体

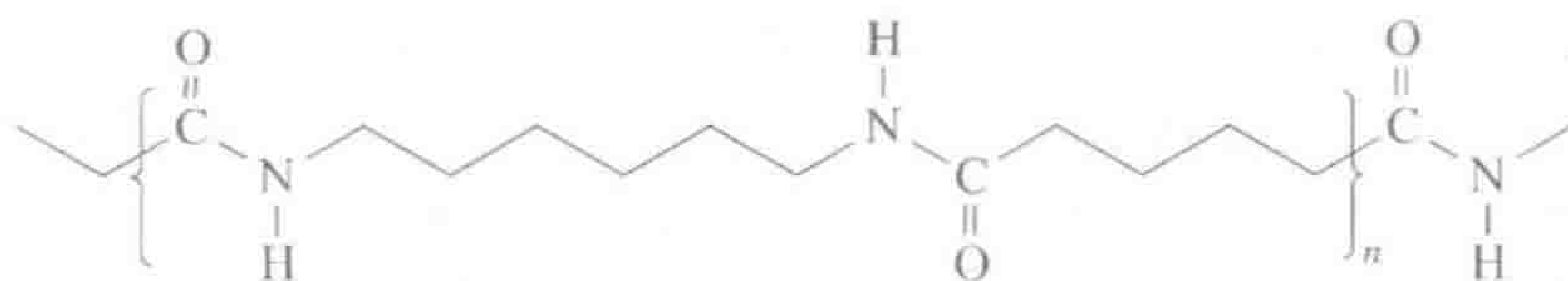
在 Rh 催化的氢甲酰化反应中，产物醛正/异比例随螯合型膦配体咬角[39]（P—M—P 角）的增大而增加，原因可能是这些配体对机理中的还原消除步骤有利。具有较大咬角的配体 BISBI，其 Rh 配合物（**9.27**）已被证明是非常有用的[40]。

245



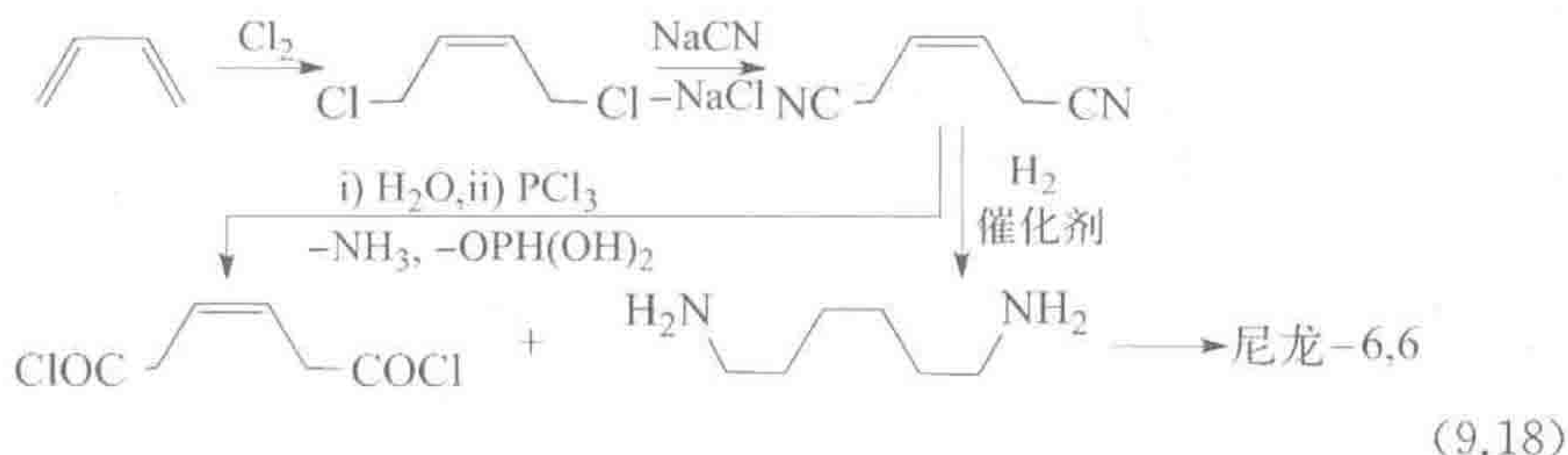
9.5　烯烃的氢氰化反应

蛋白质生物聚合物，如蜘蛛网材料，其高强度依赖于 N—H⋯O═C 氢键作用，这一点启发了杜邦公司的 Carothers，他认为肽键（—NHCO—）可能在人工合成的聚合物中也会起很大的作用。由此合成的尼龙-6,6（**9.28**），最早的用途广泛的石油基聚合物。

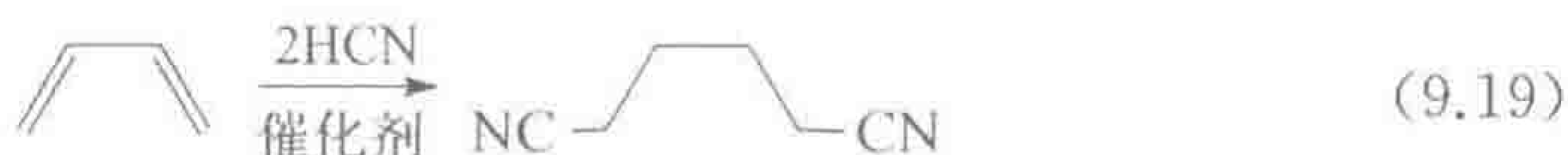


尼龙-6,6 (**9.28**)

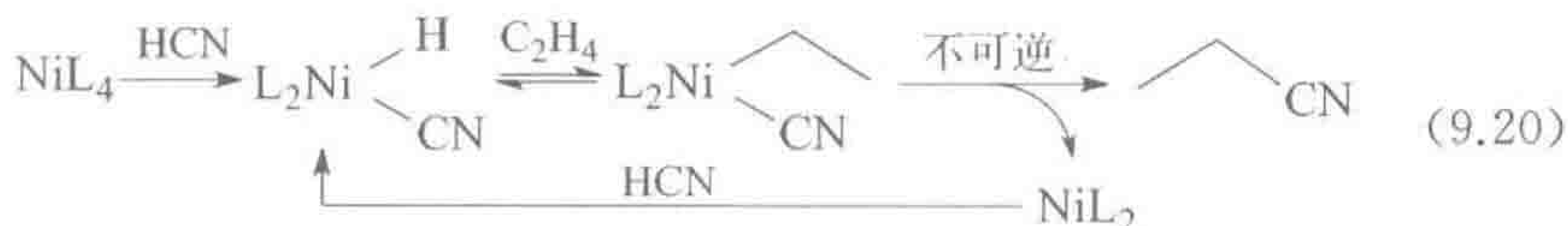
该聚合物本身由己二酰二氯和己二胺制备得到，但二者均由己二腈得到。现在，原始专利早已经过期，因此商业化生产尼龙-6,6的关键在于如何获得最便宜的己二腈原料。最初商业化生产己二腈是通过丁二烯氯代反应实现的，这一合成路线要用到氯气，产生很多有毒废弃物，并导致腐蚀问题（式9.18）。均相催化（即由杜邦公司 Drinkard 发明的氢氰化反应）为己二腈的合成提供了新的途径。该反应中，在催化剂 NiL_4 催化下两倍物质的量的 HCN 反式-Markovnikov 加成至丁二烯上直接得到己二腈（式9.19）。



(9.18)



(9.19)



(9.20)

$[Ni\{P(O-o-tolyl)_3\}_4]$催化乙烯氢氰化的过程按式9.20所示的循环进行。HCN氧化加成到金属上得到16e的镍氢化物，接着乙烯插入形成乙基配合物中间体，经还原消除生成产物EtCN。丁二烯的氢氰化反应要更加复杂，但也经历了一个类似的路径，在此不再详细讨论。最好的配体是大位阻、π-电子受体性质的膦配体，例如三（邻甲苯基）膦。

246

9.6 烯烃的氢硅化和硼氢化反应

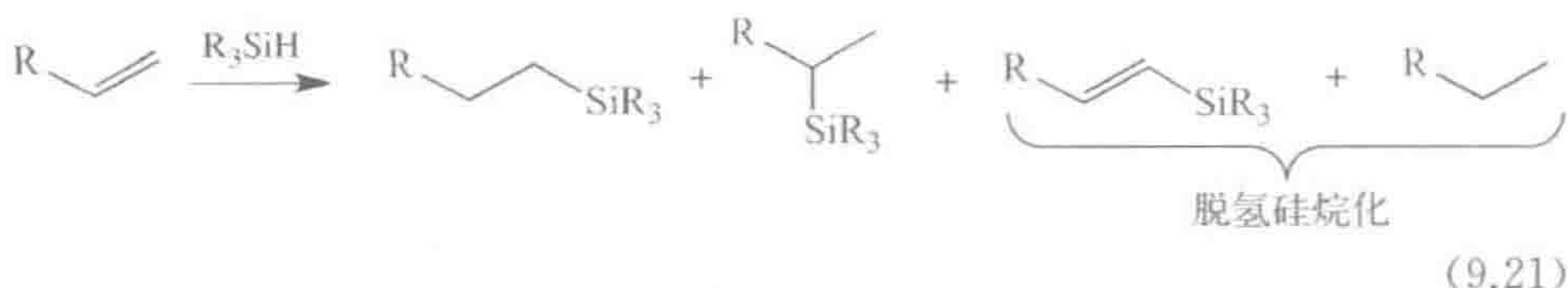
9.6.1 氢硅化反应

硅烷 $R_3Si—H$ 对 C═C 双键加成得到 $R_3Si—C—C—H$ 单元的反应具有重要的商业化应用，如进一步生产家用自愈合橡胶配方[41]。性能较优的催化剂有 Speier 催化剂[42] $H_2[PtCl_6]$，以及 Karstedt 催化剂 **9.29**。Karstedt 催化剂甚至在用量仅为 10^{-7} 时仍具有活性。Speier 催化剂在氢硅化反应开始之前有一段诱导期，这是因为需要将其还原成 Pt(0)状态。反应过程中催化剂的均一性[43]需要细致的工作才能确定。式9.22所示的 Chalk-Harrod[41] 机理在多年前就已被认可。真正的催化剂可能是粒径1～100 nm的铂纳米颗粒。如果

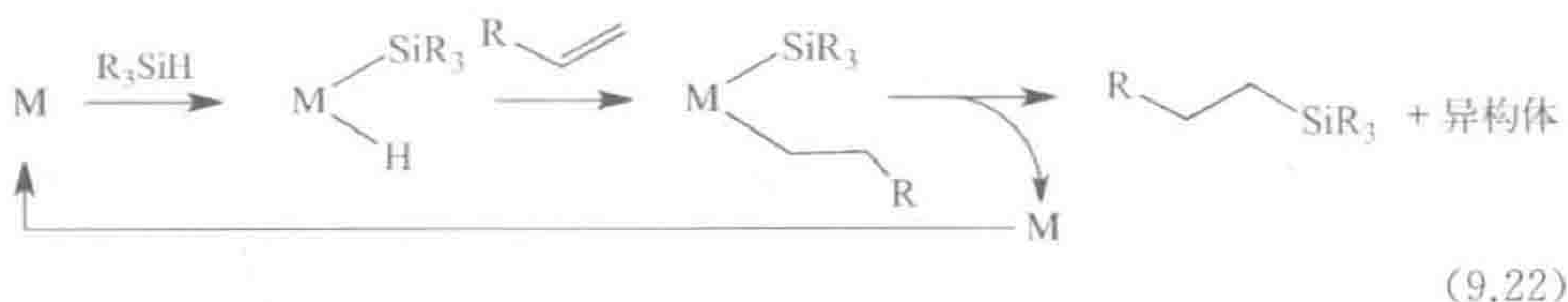
这样，这意味着 Speier 催化剂的活性结构是非均相的。然而，其他氢硅化催化剂如 $Co_2(CO)_8$、$Ni(cod)_2$、$NiCl_2(PPh_3)_2$ 以及 $RhCl(PPh_3)_3$，看起来确实是真正的均相催化剂。

与氢甲酰化反应一样，从 $RCH{=}CH_2$ 出发可以得到直链和支链产物。反应中经常得到脱氢硅烷化（dehydrogenative silylation）产物 $RCH{=}CHSiR'_3$，在某些条件下甚至成为主要产物（式 9.21）。这种脱氢反应路线只能通过如式 9.23 所示的改良的 Chalk-Harrod 机理加以解释，烯烃首先插入 M—Si 键，接着中间体烷基配合物发生 β-消除直接生成烯基硅烷，释放的两个 H 原子①继续氢化底物从而导致烷烃的共同生成。与加氢反应一样，通常观察到顺式加成产物。表观反式加成是由中间体金属烯基配合物的异构化引起的，如式7.21 所示，反应中炔烃插入 M—Si 键肯定是占主导的（>99%）。目前在利用非贵金属如 Fe 实现高活性氢硅化反应方面也取得了较大的进展[44]。

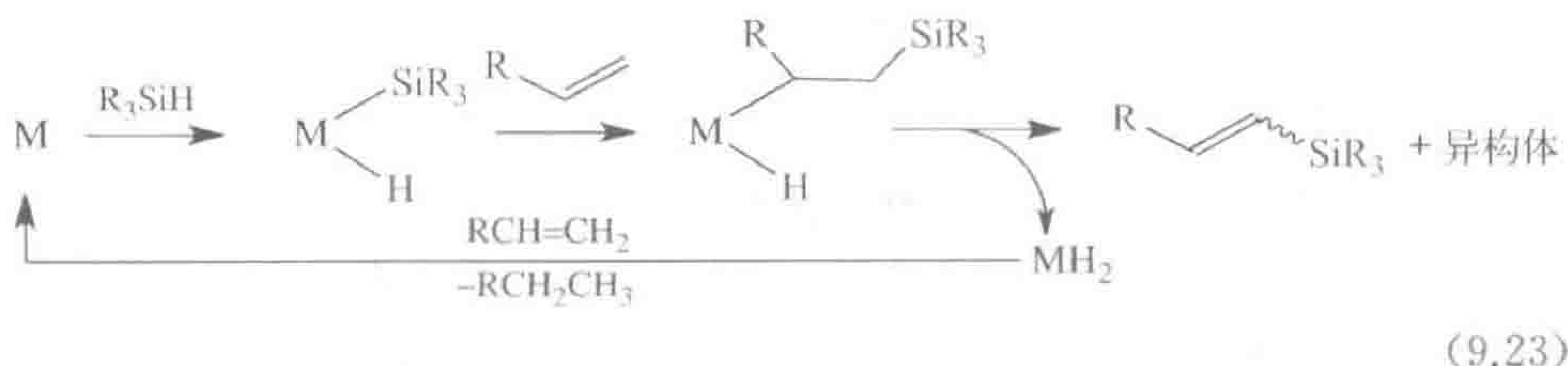
247



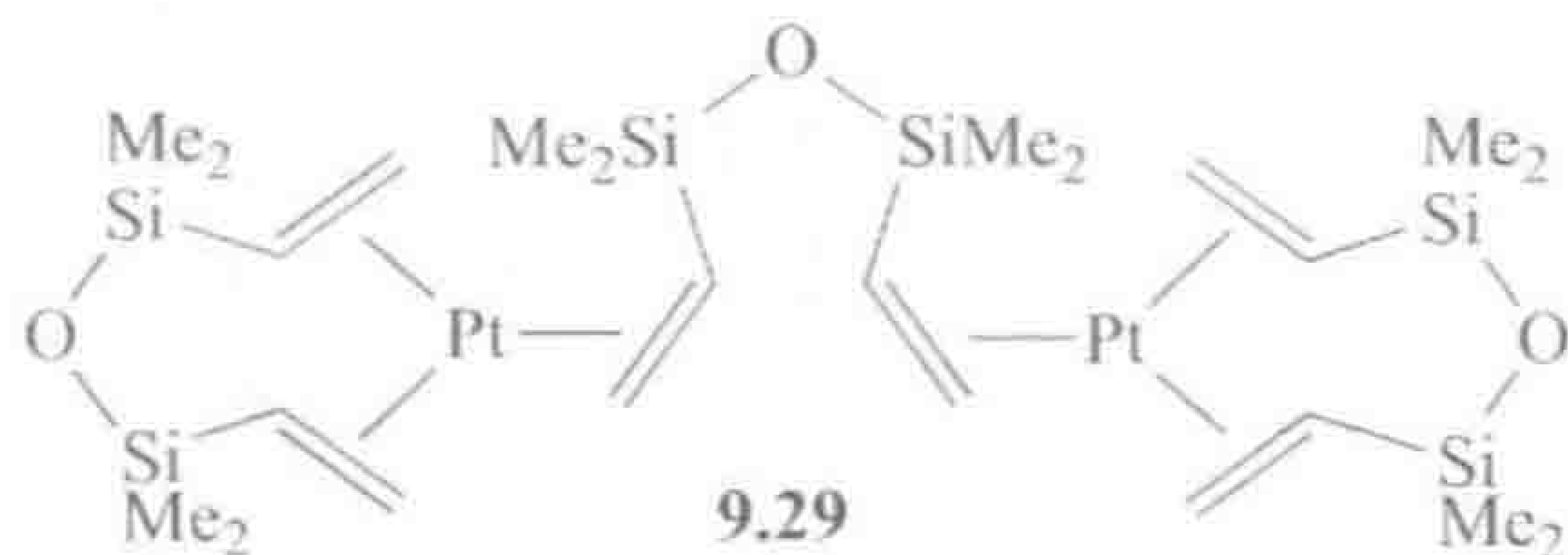
(9.21)



(9.22)



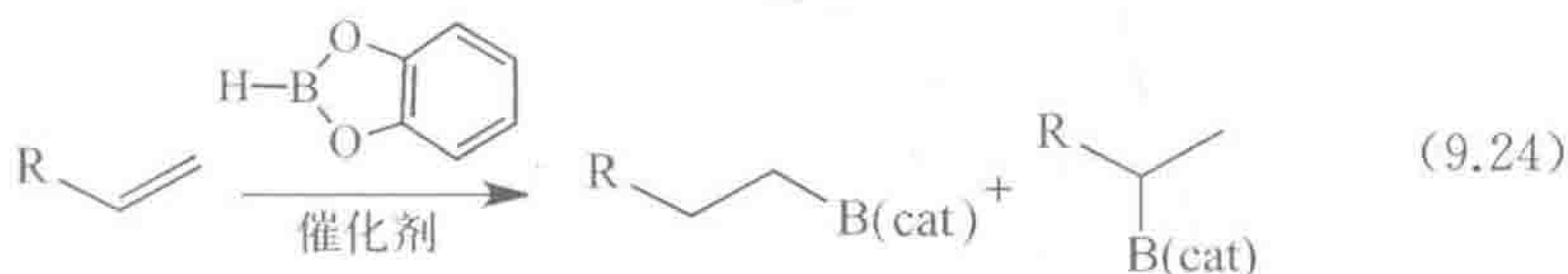
(9.23)



① 译者注：以形成金属二氢化物的形式。

9.6.2 硼氢化反应

RhCl(PPh_3)$_3$可以催化儿茶酚硼烷[HB(cat)]的 B—H 键加成到烯烃上[45](式9.24)。不加催化剂时该反应也能进行，但是速率慢很多；此外，催化反应具有有价值的不同的化学、区域和立体选择性。通常对产物 R′B(Cat)进行氧化后处理，得到相应的醇 R′OH。该反应的催化循环相当复杂，可能存在不止一个活性物种；此外，反应结果取决于所用催化剂是经过陈化还是新鲜制备的。目前，改良的催化剂(包括不对称催化剂)也已出现[45]。



(9.24)

9.7 偶联反应

248

基于偶联反应的发展，2011 年的诺贝尔化学奖授予了 Heck、Negishi 和 Suzuki[46]。钯催化剂广泛用于碳-碳和碳-杂原子的偶联反应[47]，在有机合成方法学和制药工业中占据了核心地位。例如，Mizoroki-Heck 反应被用于合成抗肿瘤药物 Taxol 中心部位的三环结构。图 9.5 展示了一些非常有用的偶联

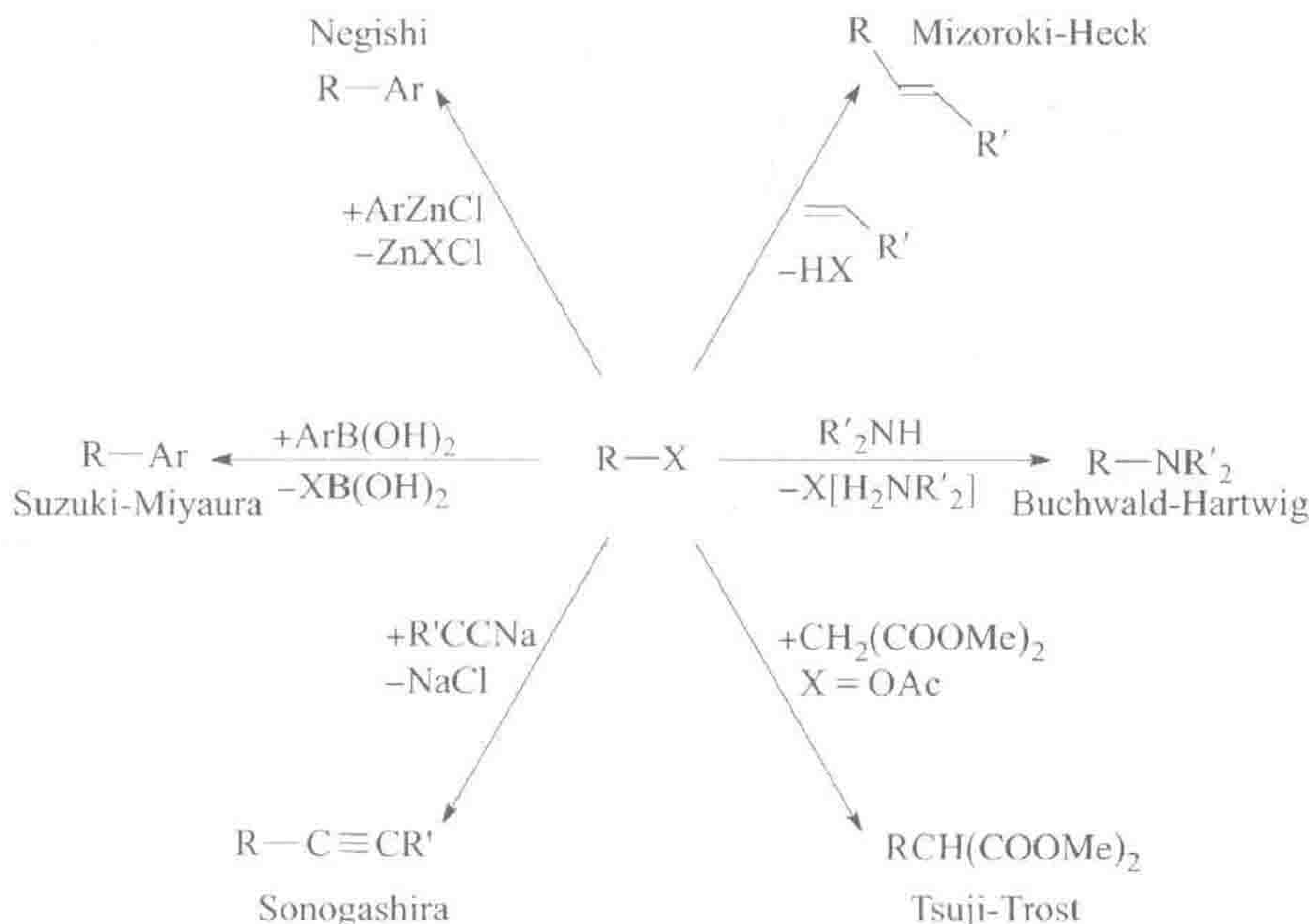


图 9.5 主要的 Pd 催化偶联反应以其发现者命名，如图中所示。RX 典型代表为芳基或烯基卤化物

反应,反应均以发现者的姓名加以命名。

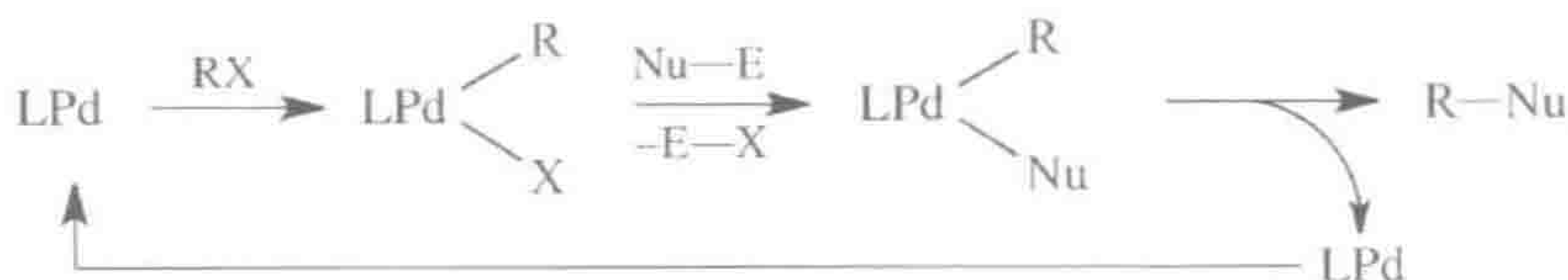
偶联反应通常由各种钯配合物或者简单地用醋酸钯和烷基膦的混合物催化;反应最初,二价钯催化剂前体被还原为零价钯,后者通常被一个 2e 配体如膦或者 NHC 稳定。接着 RX 进行氧化加成生成 R—Pd(Ⅱ)(L)X 中间体。碱性、大位阻的有机膦如 $P(^tBu)_3$或者 X-phos(**4.11**)有利于形成高活性的零价 1∶1 配合物 PdL,从而对氧化加成步骤有利;与微观可逆性原理一致,Pd(Ⅱ)的还原消除也是由三配位的 LPd(R)(X)中间体发生的(6.6 节)。R 基团通常是芳基或者烯基而非烷基,以避免发生 β-消除反应。然而这一限制并不具普遍性,越来越多的反应案例表明简单烷基的偶联也能实现[48]。在这种情况下,β-消除尽管可能在动力学上可行,但在热力学上是能量升高的[49],也可能是由于还原消除比 β-消除更快。

249

在 Tsuji-Trost 反应中,乙酸烯丙酯首先氧化加成到 Pd(0)催化剂上形成 π-烯丙基配合物,活泼亚甲基化合物脱质子形成的碳负离子对其进行亲核进攻得到偶联产物;烯丙醇和醛也能通过相关的过程进行偶联。

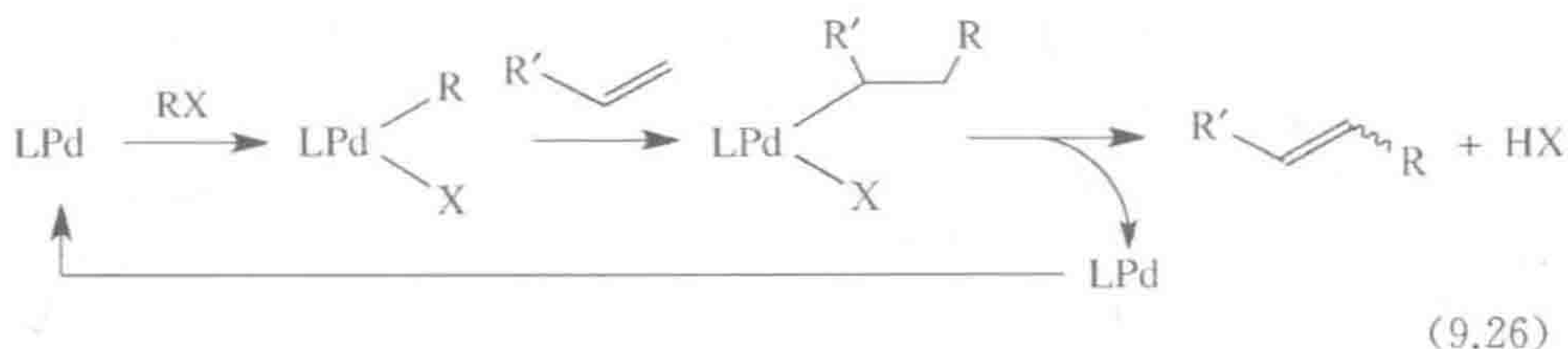
在 Mizoroki-Heck 反应中[50],烯烃首先插入 Pd^{II}—R 键,接着经过 β-消除反应得到产物和 LPd(H)(X)。碱如 NaOAc 在最后的还原消除步骤通过除去 HX 将 Pd^{II} 还原成 Pd^0。共底物烯烃上的吸电子基团R′(EWG),确保插入步骤按指出的方向发生,生成 R′CH ═CHR,而不是 CH_2═CRR′。若 Pd—R 键被极化成 Pd^+—R^-,R 基团将能进攻 C^+═C—EWG^- 中电正性更强的末端碳原子。许多催化剂需要 120℃以上的反应温度,这种情况下,催化剂分解成活性钯纳米颗粒作为真正的催化剂是有可能的[51]。$Pd_2(dba)_3$是一个常用的 Pd(0)催化剂前体,研究表明其含有 40% 的 Pd 纳米颗粒,这些是真正有效的催化剂,从而使得用这一材料进行研究时情况变得错综复杂[52]。

在其他偶联反应中[47],中间体 R—Pd(Ⅱ)—X 的阴离子基团 X 被共底物上的亲核基团如芳基或者 NR_2基团所取代,在最后一步经还原消除得到产物。其他亲核试剂也同样可以进行,例如芳基卤化物和酚发生 C—O 偶联形成芳基醚也是可能的[53]。式 9.25 和式 9.26 指出了这些反应的主要步骤,Nu—E 是芳基卤化物 ArX 的反应伙伴的通用表达形式。经典的 Ullman 偶联反应采用 Cu(Ⅰ)在高于 180℃的条件下催化 R_2NH 和 ArI 反应得到 R_2NAr,虽然反应条件不温和,但廉价金属的使用很吸引人,此外采用光解活化,通过诱导自由基偶联反应避免了对加热的需求[54]。



(9.25)

250



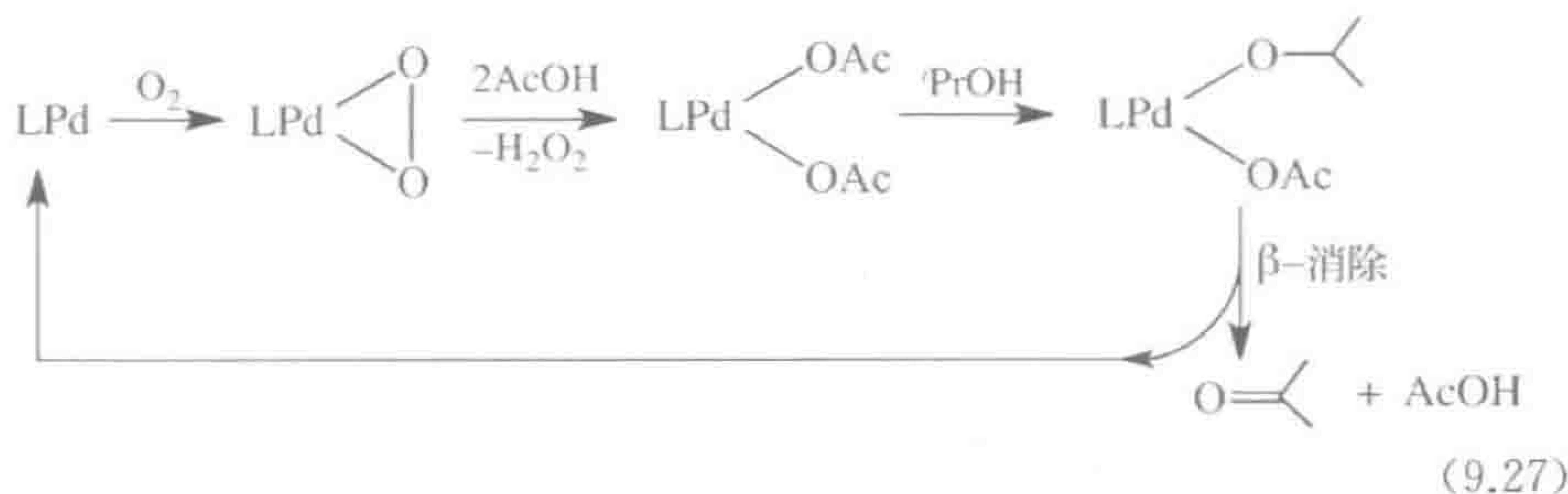
(9.26)

9.8 金属有机的氧化催化

金属有机催化剂更常用于还原而不是氧化，部分是因为空气和氧化剂会使金属有机化合物的配体从金属上裂解下来，导致催化剂失活或者形成配位催化剂[55~57]。配位化合物具有更耐氧化的配体，倾向于处于较高的氧化态，在氧化催化中更为熟知，如 Wacker 反应[58]（8.3 节）。然而，金属有机催化剂前体或中间体也能参与氧化反应，目前人们对这个领域的研究兴趣日益浓厚。

9.8.1 氧化酶反应

Stahl[59]和 Sheldon[60]展示了氧气作为主氧化剂或化学计量氧化力的来源是如何驱动氧化反应的。生物氧化酶是一些用氧气氧化底物但却不把氧气的 O 原子结合到底物上的酶，本节讨论的催化剂与之类似。例如，$Pd(OAc)_2$-吡啶体系对于醇的氧化、烯烃分子内杂环化和碳环化、底物与烯烃的分子间 O—C 和 C—C 偶联反应[55]、叔醇的 C—C 氧化裂解反应都具有活性。醇氧化的基本路径如式 9.27 所示。通常 O_2的 4e 还原过程很难与催化中间体的 2e 氧化过程结合起来。在这种情况下，Pd(0)中间体与氧气反应能得到中间体 η^2-过氧化二价钯配合物，其可作为 2e 的氧化剂。



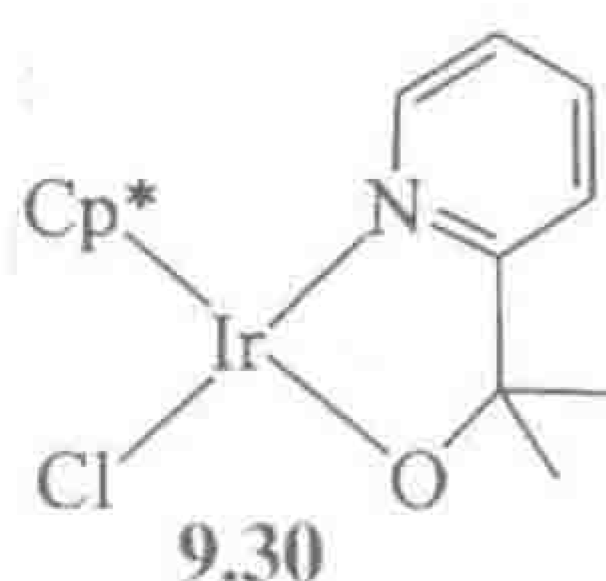
(9.27)

251

9.8.2 水裂解和 C—H 键氧化

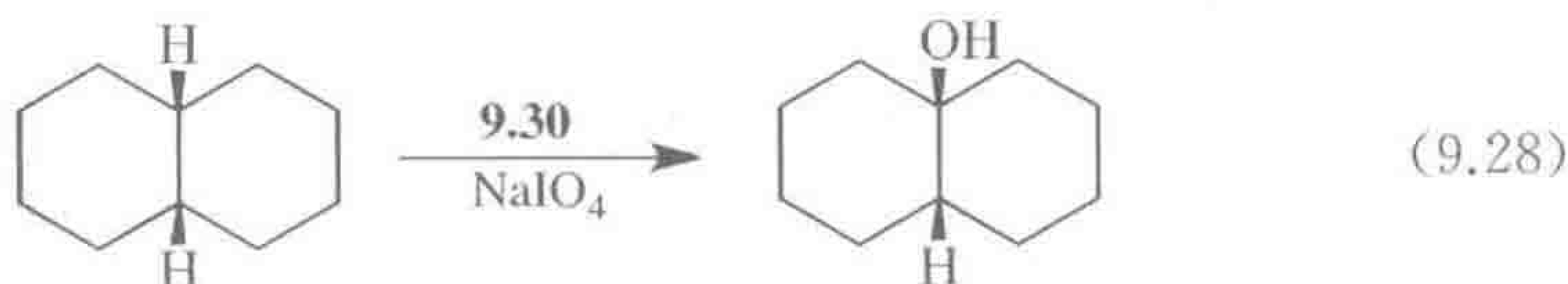
水裂解反应是许多人工光合成路线的一部分，因为它可以将光产生的电化学势能转变成燃料如 H_2，同时释放出 O_2[61]。尽管镍和铱的氧化物长久以来就被用作水氧化的非均相电催化剂，此外人们也知道几个 Mn 和 Ru 的配位

催化剂，但最近一些金属有机 Cp^*Ir^{III} 化合物也被证明具有催化活性[62]。$[Cp^*Ir^{III}(OH_2)_3]SO_4$是一个催化剂前体，由它可得到一个高活性、基于铱氧化物的多相催化剂，然而由 **9.30** 可得到一个均相催化剂。两者都会失去 Cp^* 配体，但从 **9.30** 得到的催化剂仍保留 N，O 螯合环。主氧化剂可以是电极也可以是化学氧化剂，例如 Ce(Ⅳ)或者 $NaIO_4$。催化剂被认为是通过假设的 $Ir^V{=}O$中间体起作用，该中间体经水或者高碘盐的亲核进攻产生 O—O 键。$Ir^V{=}O$ 能氧化水，也能使 C—H 键羟基化且保持其原来的立体化学(式9.28)。构型保持意味着反应中不涉及自由基过程，因为 9-十氢萘基自由基快速失去它的立体化学($\sim10^8\ s^{-1}$)，这时反式的 9-十氢萘基醇将会是主产物[63]。水裂解过程的水还原(WR)部分将在 16.4 节中与氢化酶一起讨论。



9.30

许多电催化反应均涉及质子的迁移，如 $2H_2O \Rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$。有一个重要的普遍性规律，协同失去(或得到)一个质子和一个电子通常比任何分成两步的顺序发生过程要容易得多，因为同时移动质子和电子避免了高代价的电荷分离。这一重要路径，被称为质子偶合电子转移或者 PCET(Proton-Coupled Electron Transfer)，其在有机合成与酶催化剂中非常常见[64]。



(9.28)

9.9 表面、固载及协同催化

金属有机化合物能通过多种多样的方式进行固载得到多相化的催化剂，这类催化剂更容易与反应中的可溶性产物分离。例如，聚苯乙烯(*P*)颗粒在引入 CH_2PPh_2 基团进行功能化后，可附着多种催化剂，包括($P-CH_2PPh_2$)$RhCl(PPh_3)_2$。聚合物颗粒在有机溶剂中溶胀而容纳底物使催化循环正常进行[65a]。然而，金属从负载上脱离溶入溶剂是经常遇到的问题。

252

通过在配体上引入一些增溶性基团 SG，如 $P(C_6H_4(SG))_3$，使催化剂能溶解在该液相中，其对另外的液相也可表现为负载型。比如，接上—SO_3Na 可增加在水相中的溶解度，接上—$CH_2CH_2(CF_2)_nCF_3$可增加在碳氟化合物中的溶解度。反应在混合溶剂中进行，底物和产物集中在有机相中，催化剂在水或

碳氟化合物溶剂层；当使用碳氟化合物-烃类混合溶剂时，加热时两相变得混溶，而冷却时发生分层[65b]。

9.9.1 表面金属有机化学

用硅氧烷锚功能化的催化剂可以通过[Si]—O—M 结合到 SiO_2 纳米颗粒上(NP)，该连接是由 SiO_2 颗粒表面的硅醇基团[Si]OH 与金属作用形成的。它们的优点在于纳米颗粒具有高比表面积，且相对容易分离。类似地，催化剂负载于磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒上可以通过磁力作用进行分离而再次使用[66]。其他好处得益于：在给定溶剂中不溶的催化剂，当负载在纳米颗粒上后变成切实可用的；两种不同催化剂在常规的协同催化中可能会相互干扰，当负载在分开的纳米颗粒上后避免了相互接触。

许多金属有机化合物通过[Si]—O—M 键在单个位点处被共价锚定在硅表面，过程中涉及[Si]—OH 基团与金属的作用。亲氧的前过渡金属特别适合采用这种方法。一旦被固定到固体表面上，常规的溶液表征方法就不再适用。结合 EXAFS(扩展的 X-射线吸收精确结构，见第 16 章)、固体 NMR 和 IR 光谱，经常能得到足够的信息。我们往往可以观察到不同寻常的反应性，这可能是位点分离的结果，阻止了不具有活性的二聚物 $M(\mu-OR)_nM$ 的形成[67]。许多这样的物种都具有催化活性。负载在 Al_2O_3 上的 Cp^*ZrMe_3 在普通 MAO ($[MeAlO]_n$；12.2 节)活化剂存在下是乙烯聚合的催化剂；[([Si]O)Re(≡C^{t}Bu)(=CH^{t}Bu)(CH$_2$^{t}Bu)]对烯烃复分解反应有催化活性。尤其引人瞩目的是，很多此类物种实现了在多相催化中未曾报道、均相催化中很少见的烷烃转化反应。例如，$([Si]—O)_3TaH$ 可以引发脂肪烃的歧化反应得到低级和高级的同系物，如从乙烷得到甲烷和丙烷。许多重要的商业催化剂由共价负载在表面上的金属有机化合物组成。例如，在 Phillips 烯烃聚合催化剂中[68]，$CrCp_2$ 就是负载在二氧化硅上。

253

9.9.2 协同催化

如果两种或更多种催化剂在同一个反应器中共同作用引起一个依赖于它们的串联反应，那么我们得到协同的或者串联的催化。常见的例子涉及一个金属配合物和一个有机催化剂，后者主要在不对称催化方面起作用[69a]。在另外一个例子中，轻烷烃先被钳型配体的铱催化剂脱氢得到烯烃(12.4 节)，然后在 $Cp^*TaCl_2(C_2H_4)$ 烯烃二聚催化剂催化下所得烯烃升级为较重的烷烃(12.2 节)[69b]。

9.9.3 隐蔽酸催化

如果一个反应是由质子酸催化，那么用金属催化也是可能的。在银盐如

AgOTf 催化下将醇或者羧酸加成到烯烃或炔烃上的反应就是这一种情况。在隐蔽酸催化反应中[70]，金属可能释放出自由质子，它们才是真正的催化剂。这些需要进行仔细的控制实验来加以验证。

- 催化是金属有机化合物的关键应用，其通过第 6~8 章中讨论的各类反应进行。
- 导向和不对称催化剂(9.3 节)能导致高选择性。
- 中间体必须是有动力学能力的(9.3 节)；表面上貌似的中间体实际上可能是脱离循环的物种(图 9.1)。

参考文献

1. (a) D. Steinborn, *Fundamentals of Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012; B. Cornils, ed., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Chichester, 2005; (b) B. Heaton, ed., *Mechanisms in Homogeneous Catalysis: A Spectroscopic Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. (c) P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht, 2004.

254

2. C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, and C. H. Senanayakea, *Adv. Synth. Catal.*, **353**, 1825, 2011.
3. J.-M. Savéant, *Chem. Rev.*, **108**, 2348, 2008.
4. R. H. Crabtree, *Chem Rev.*, **112**, 1536, 2012.
5. S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillon, and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1592, 2004.
6. N. Castellanos-Blanco, M. Flores-Alamo, and J. J. García, *Organometallics*, **31**, 680, 2012.
7. P. F. Cook and W. W. Cleland, *Enzyme Kinetics and Mechanism*, Garland Science, New York, 2007.
8. S. Kozuch and J. M. L. Martin, *ACS Catal.*, **2**, 2787, 2012; G. Lente, *ACS Catal.*, **3**, 381, 2013.
9. P. W. N. M. van Leeuwen, *Appl. Catal., A*, **212**, 61, 2001.
10. S. Kozuch and S. Shaik, *Acc. Chem. Res.*, **44**, 101, 2011.
11. S. Bertelsen and K. A. Jørgensen, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2178, 2009.
12. Z. T. Du and Z. H. Shao, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1337, 2013.
13. C. A. Huff and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18122, 2011.
14. X. Solans-Monfort, C. Copéret, and O. Eisenstein, *Organometallics*, **31**, 6812, 2012.
15. T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 782, 2002.
16. Y. Zhu, Y. Fan, and K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6249, 2010.
17. C. Gandolfi, M. Heckenroth, A. Neels, G. Laurenczy, and M. Albrecht, *Organometallics*, **28**, 5112, 2009.
18. R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, **35**, 18, 2011.

19. V. Lyaskovskyy and B. de Bruin, *ACS Catal.*, **2**, 270, 2012; V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10228, 2012; O. R. Luca, and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1440, 2013.
20. P. Dydio, W. I. Dzik, M. Lutz, B. de Bruin, and J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 396, 2011.
21. S. Krompiec, M. Pigulla, M. Krompiec, B. Marciniec, and D. Chadyniak, *J. Mol. Catal. A*, **237**, 17, 2005.
22. D. Seyferth, *Organometallics*, **22**, 2, 2003 and references cited.
23. C. P. Casey and C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2248, 1973.
24. P. A. Dub and T. Ikariya, *ACS Catal.*, **2**, 1718, 2012.
25. P. Meakin, C. A. Tolman, and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3240, 1972.
26. R. H. Crabtree, K. Fujita, Y. Takahashi, and R. Yamaguchi, (1,5-Cyclooctadiene) (tricyclohexylphosphine)(pyridine)iridium(I) Hexafluorophosphate, in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
27. W. J. Tang and X. M. Zhang, *Chem. Rev.*, **103**, 3029, 2003.
28. C. R. Landis and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1746, 1987.
29. J. S. T. Henriksen, P. -O. Norrby, P. Kaukoranta, and P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10414, 2008.
30. H. U. Blaser, *Top. Catal.*, **53**, 997, 2010 and *Chimia* **64**, 65, 2010 and references cited.
31. S. Siegel, Ruthenium catalysts, in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
32. R. N. Perutz and S. Sabo-Etienne, *Angew Chem. -Int. Ed. Engl.*, **46**, 2578, 2007.
33. (a) T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8724, 2006; (b) [R Noyori and S Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 97, 1997.
34. G. E. Dobereiner, A Nova, N. D. Schley, N Hazari, S. J. Miller, O Eisenstein, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7547, 2011.
35. C. Wang, X. Wu, and J. Xiao, *Chem. Asian J.*, **3**, 1750, 2008; G. E. Dobereiner and R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **110**, 681, 2010.
36. R. H. Crabtree, *Chem Rev.*, **112**, 1536, 2012.
37. E. Bayram, J. C. Linehan, J. L. Fulton, J. A. S. Roberts, N. K. Szymczak, T. D. Smurthwaite, S. Ozkar, M. Balasubramanian, and R. G. Finke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **133**, 18889, 2011.
38. J. F. Sonnenberg, N. Coombs, P. A. Dube, and Robert H. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **134**, 5893, 2012.
39. M. N. Birkholz, Z. Freixa, and P.W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev*, **38**, 1099, 2009.
40. T. A. Puckette, *Top. Catal.*, **55**, 421, 2012.
41. B. Marciniec (ed.), *Hydrosilylation*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2009.
42. M. P. Sibi, *Hydrogen Hexachloroplatinate(IV)* in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

255

43. J. Stein and L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3693, 1999.
44. A. M. Tondreau, C. C. Hojilla Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis, and P. J. Chirik, *Science*, **335**, 567, 2012.
45. J. Ramirez, V. Lillo, A. M. Segarra, and E. Fernandez, *Curr. Org. Chem.*, **12**, 405, 2008.
46. C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, and V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5062, 2012.
47. R. Martin and S. L. Buchwald, *Acct. Chem. Res.*, **41**, 1461, 2008; J. F. Hartwig, *Acct. Chem. Res.*, **41**, 1534, 2008; E. Negishi and L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **103**, 1979, 2003; P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **100**, 3009, 2000.
48. B. Saito and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6694, 2008; Z. Li, Y. -Y. Jiang, and Y. Fu, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4345, 2012; S. L. Zultanski and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 624, 2013.
49. J. Breitenfeld, O. Vechorkin, C. Corminboeuf, R. Scopelliti, and X. Hu, *Organometallics*, **29**, 3686, 2010.
50. J. Le Bras and J. Muzart, *Chem. Rev.*, **111**, 1170, 2011.
51. J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, **2006**, 421.

256

52. S. S. Zalesskiy and V. P. Ananikov, *Organometallics*, **31**, 2302, 2012.
53. R. Chinchilla and C. Najera, *Chem. Rev.*, **107**, 1979, 2003.
54. S. E. Creutz, K. J. Lotito, G. C. Fu, and J. C. Peters, *Science*, **338**, 647, 2012.
55. C. S. Yeung and V. M. Dong, *Chem. Rev.*, **111**, 1215, 2011.
56. F. Meyer and C. Limberg, Eds., *Organometallic Oxidation Catalysis*, Springer, New York, 2007; S. S. Stahl, *Science*, **309**, 1824, 2005.
57. U. Hintermair and R. H. Crabtree, *J. Organometal. Chem.*, 2014, in press.
58. K. M. Gligorich and M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.
59. M. M. Konnick, N. Decharin, B. V. Popp, and S. S. Stahl, *Chem. Sci.*, **2**, 326, 2011; Y. Izawa, D. Pun, and S. S. Stahl, *Science*, **333**, 209, 2011.
60. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. Ten Brink, and A. Dijksman, *Acct. Chem. Res.*, **35**, 774, 2002.
61. N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Nat. Acad. USA*, **103**, 15729, 2006.
62. J. D. Blakemore, N. D. Schley, G. Olack, C. D. Incarvito, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *Chem. Sci.*, **2**, 94, 2011; U. Hintermair, S. M. Hashmi, M. Elimelech, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9785, 2012, and **135**, 10837, 2013.
63. M. Zhou, D. Balcells, A. Parent, R. H. Crabtree, and O. Eisenstein, *ACS Catalysis*, **2**, 208, 2012.
64. C. J. Gagliardi, A. K. Vannucci, J. J. Concepcion, Z. F. Chen, and T. J. Meyer, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7704, 2012.
65. (a) N. E. Leadbeater and M. Marco, *Chem. Rev.*, **102**, 3217, 2002; (b) Special Issue on Recoverable Reagents: *Chem. Rev.*, **102**, 3215–3892, 2002.
66. V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.*, **12**, 743, 2010.
67. J. M. Basset, C. Copéret, D. Soulivong, M. Taoufik, and J. T. Cazat, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 323, 2010.
68. E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, and A. Zecchina, *Chem. Rev.*, **105**, 115, 2005.

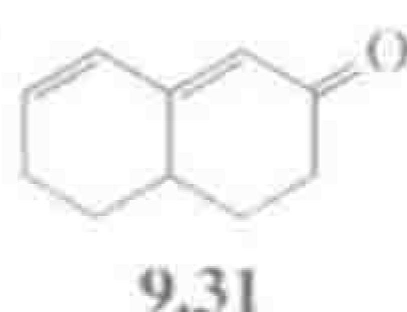
69. (a) L. Stegbauer, F. Sladojevich and D. J. Dixon, *Chem. Sci.*, **3**, 942, 2012; (b) D. C. Leitch, Y. C. Lam, J. A. Labinger, and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10302, 2013.
70. T. T. Dang, F. Boeck, and L. Hintermann, *J. Org. Chem.*, **76**, 9353, 2011.

思 考 题

从产物向前倒推分析由反应物衍生的一些片段，看它们怎样通过标准的金属有机反应组装起来，这是非常有用处的。

9.1 化合物 **9.31** 可以被许多均相催化剂氢化，在所有情况下主产物都是酮 $C_{10}H_{16}O$，但同时还生成了少量的酸性化合物 $C_{10}H_{12}O$ **9.32**。请问 **9.32** 最合理的结构是什么？它是如何形成的？

257



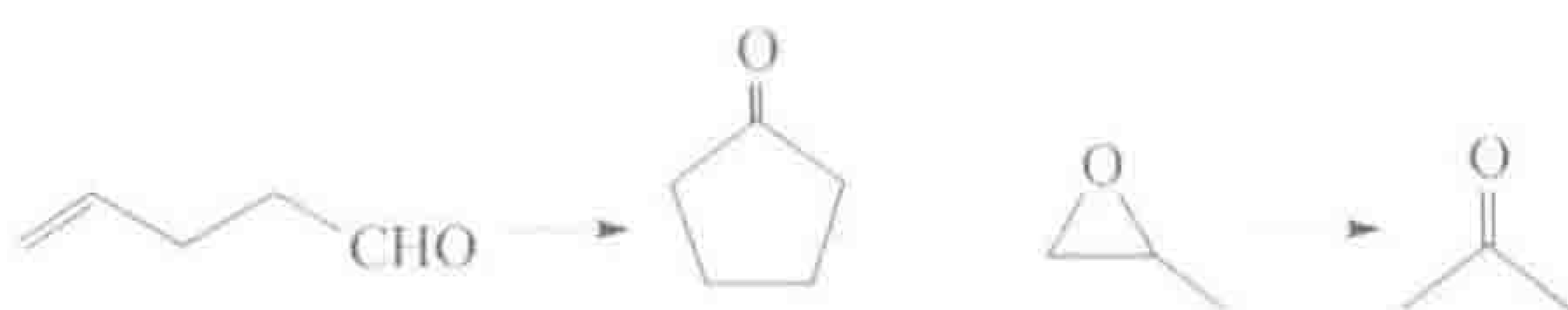
9.31

9.2 你认为 Rh(triphos)Cl 是烯烃氢化的催化剂吗（triphos = $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPhCH_2CH_2CH_2PPh_2$）？加入 BF_3 或者 $TlPF_6$ 将怎样影响反应的结果？

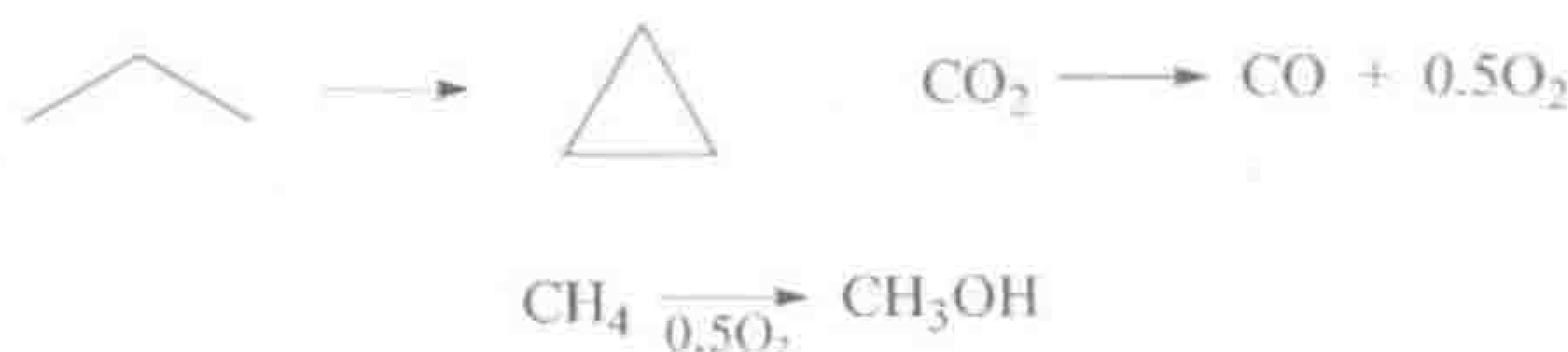
9.3 预测用 $Ni\{P(OR)_3\}_4$ 催化 HCN 和 1,3-戊二烯氢氰化生成 1,5-戊二腈的反应步骤。

9.4 请写出(η^3-allyl)$Co\{P(OMe)_3\}_3$ 催化芳烃氢化的机理，初期涉及丙烯的离去。为什么芳烃氢化在均相催化中非常罕见？你认为联苯或萘比苯更容易还是更难被氢化？并请解释。

9.5 写出下列反应的可能机理，以 Rh(Ⅰ)配合物如 $RhCl(PPh_3)_3$ 为催化剂。



9.6 请评论为下列每个反应找到催化剂的可能性。



9.7 你认为 H_2PtCl_6 正确的结构式是什么？为什么该化合物通常被称为氯铂酸？请注意所画结构的价电子总数及氧化态是否合理。

9.8 在一些均相炔烃氢硅化反应中，除了通常的产物 **A**，有时还发现存在第二个产物 **B**。你认为 **B** 是如何产生的？尝试写出该反应的平衡方程，假设 **A**/**B**=1∶1，你会发现 **A** 和 **B** 并不是仅有的产物。请指出第三个有机硅产物 **C** 最有可能的结构，它总是和 **B** 等物质的量生成。

258



9.9 杜邦公司的研究人员详细研究了下列由(η^6-C_6H_6)Ru(CH_2=$CHCO_2Et$)$_2$/Na[$C_{10}H_8$](Na[$C_{10}H_8$]仅仅是一个还原剂)催化的反应，作为合成己二酸的可能路线，己二酸是尼龙的一个重要前体。请提出反应机理。如何通过简单变换底物来验证该机理?



9.10 (η^6-C_6H_6)Mo(CO)$_3$可催化H_2还原1,3-二烯生成顺式的单烯，推测该反应是如何进行的？为什么得到顺式产物，为什么烯烃没有被继续还原成烷烃？



9.11 一个具有^{t}BuPPh$_2$配体的Pd(Ⅱ)催化剂前体其所得催化剂，在三甲硅基碘和三乙胺作为共同反应物时，可将苯乙烯转化成PhCH=CH(SiMe)$_3$。请提出反应机理并解释胺的作用。(R. McAtee, S.E.S. Martin, D.T. Ahneman, K.A. Johnson, and D.A. Watson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3663, 2012.)

第 10 章
物理方法

259

现在我们来学习利用波谱和晶体衍射的方法表征一个新配合物，对其立体化学进行归属以及了解它的性质①。

10.1 分离

金属有机化合物的分离和纯化过程与有机化学采用的方法非常相似。大部分金属有机化合物在 20℃ 时是固体，但仍有一些是液体，如 $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$，或者甚至是挥发性液体，如 $Ni(CO)_4$。大量的金属有机化合物对空气和水稳定，可以完全像有机化合物一样处理，但有些需要惰性气体保护，特别是电正性 *f* 区和前过渡 *d* 区金属的化合物。在这些例子中，必须完全隔绝空气和水。典型的操作方法是使用具有磨口连接的反应瓶和过滤装置，用于相互连接以及连接真空活塞以除去空气和导入氮气。使用这种 Schlenk 玻璃仪器，所有操作都能在惰性气体保护下在普通工作台上进行。另外，也可以在充满氮气的惰性气体手套箱中进行实验操作。这些技术的细节在综合性专著中均有涉及[1]。

260

10.2 核磁共振谱

在所有波谱技术中[2]，金属有机化学家很大程度上（也许太大程度上）依赖于核磁共振谱(NMR)。最常见的情况是观察 $I=1/2$、具有足够同位素丰度的核，如 ^1H (～100%丰度)、^{13}C(～1%)、^{31}P(100%)和 ^{19}F(100%)。分子中每个化学不等价的核通常都显示截然不同的信号。任何与相邻不等价的 $I=1/2$ 核的偶合都能提供该原子所处局部环境的信息。除了能鉴定有机配体，^1H NMR 技术[3]对金属氢化物特别有用，其在另外的空的谱图区域显示共振信号(0～−40δ)。这种不同寻常的化学位移归结于金属 *d* 电子的屏蔽作用，对于较高 d^n 构型金属化学位移更移向负场。氢配体的数量可以通过积分确定，或者如果有膦配体存在，可根据 ^{31}P NMR 谱图的 ^2J(P，H)偶合常数加以确定(10.4 节)，这里 ^nJ(X，Y)表示 X 核和 Y 核通过 *n* 个键进行偶合时的偶合

---

① 学习该门课程的大学生可能还没有学过物理化学课程。因此将所有波谱的内容集中在本章，教师可以选择省略所有或部分内容，而不影响本书其他章节内容的连贯性。

常数。对于 M—H 与相邻 PR_3 基团的^2J(P, H)偶合常数，处于反位时的偶合常数(90～160 Hz)要大于处于顺位时的(10～30 Hz)，这一事实允许对其立体化学进行完整的归属，如图 10.1 所示的一些 Ir(Ⅲ)氢化物。对其他的 NMR 活性供电子原子对，类似的偶合常数顺式小于反式的关系也成立。5-配位、7-配位、8-配位以及 9-配位的金属氢化物通常是流变的，因此配体在配合物内快速交换位置，以至于基于核磁时间尺度变得等价(～10^{-2} s)。我们将在后文进一步了解流变性造成的一些结果(10.5 节)。

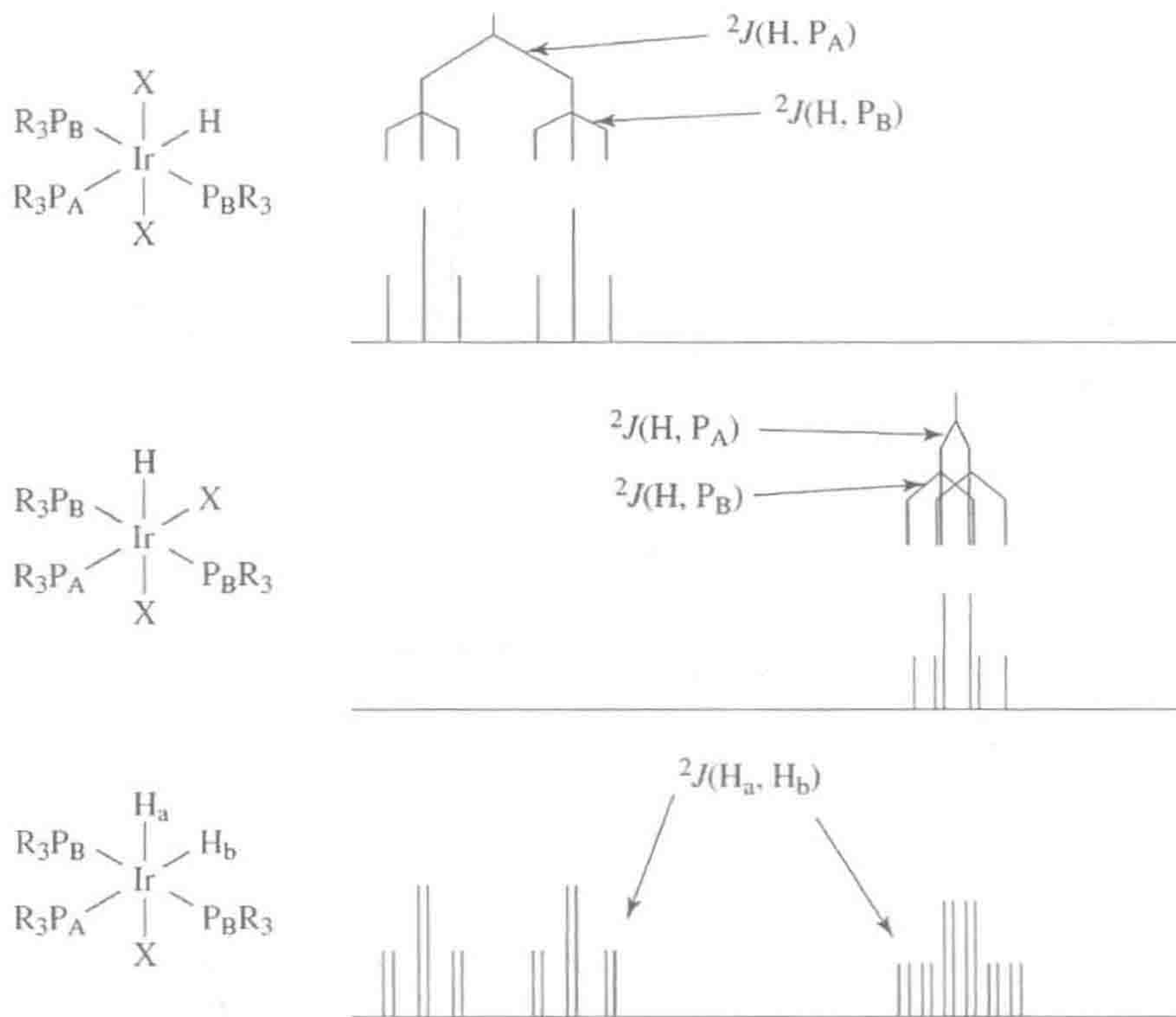


图 10.1 一些铱氢化物的^{1}H NMR 谱图(氢化物区域)。每种立体化学都具有特征的偶合模式

^{2}H NMR 谱在机理研究实验中对氘的跟踪很有用处。尽管氘是一个 $I=1$ 的核，但仍能得到^{2}H NMR 谱图，只不过比^{1}H 的共振信号宽一些。化学位移与从^{1}H NMR 谱图中观察到的基本相同，这很大程度简化了对谱图的解析，但由于^{2}H 较低的回磁比，所有与^{2}H 有关的偶合常数约为^{1}H 的 1/6.5 倍。

10.2.1 虚假偶合

^{1}H NMR 谱中的虚假偶合有助于对含有膦配体如 PMe_3 或 PMe_2Ph 的配合物的几何构型进行归属。如果这样的两个膦配体处于顺式，它们的行为互

相独立，我们能观察到 P—*Me* 的^2J(P, H)双峰。如果它们处于反式，^2J(P, P′)偶合常数变得很大，并会影响^{1}H NMR 谱中的 P—*Me* 单元。这时不再是一个简单的双峰，我们观察到一个变形的、中间峰较宽的三重峰，看起来像 P—*Me* 与 P 和 P′发生了同等程度的偶合，图 10.2(a)。当 P—M—P 夹角处于 90°～180°时，P—*Me* 具有呈中间状态的偶合模式，如图 10.2(b)和10.2(c)。

262

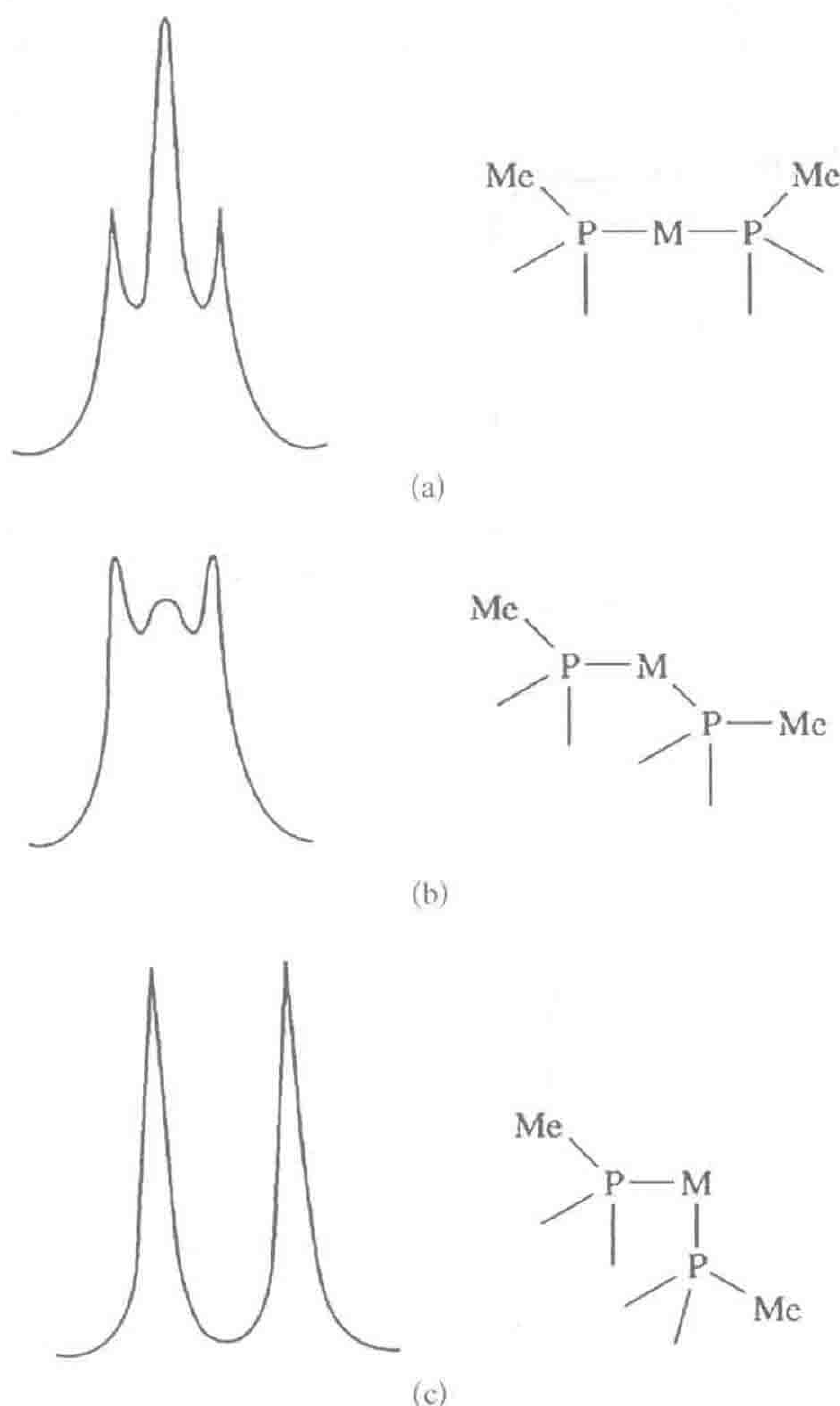


图 10.2 甲基膦配合物中 P*Me* 氢的虚假偶合。只要^2J(P, P′)偶合常数足够大，每个甲基同时显示与 P 和 P′的偶合。当 *Me*P—M—P′夹角从 180°开始减小时，虚假偶合开始减小，直到夹角变成 90°，我们观察到一个简单的由 P*Me* 与 P 偶合形成的双峰。夹角处于中间值时，谱图具有幽灵似的外观(图(b))

10.2.2 非对映异位

结构 **10.1** 和 **10.2** 中膦配体 PMe_2Ph 的^{1}H NMR 谱从对称性方面提供了

立体化学的归属(图 10.3)。在 **10.1** 中,由 M、X、Y 以及 PMe_2Ph 的 P 原子构成的镜面,将一个 P—Me 反映到另一个上,使它们等价;**10.2** 中缺乏这样的一个对称面,不等价的 Me′和 Me″被称为是非对映异位的[3a]。一般而言,如果分子中没有对称元素可以交换两个基团,那么这两个基团不等价。

非对映异位的两个基团是不等价的,通常在不同的化学位移处显示共振信号。因此,我们可观察到 **10.1** 显示一个 ^2J(P, H)双峰,而 **10.2** 显示一对 ^2J(P, H)双峰。谱图的外观会随着更换成一个更高场的核磁共振仪而发生

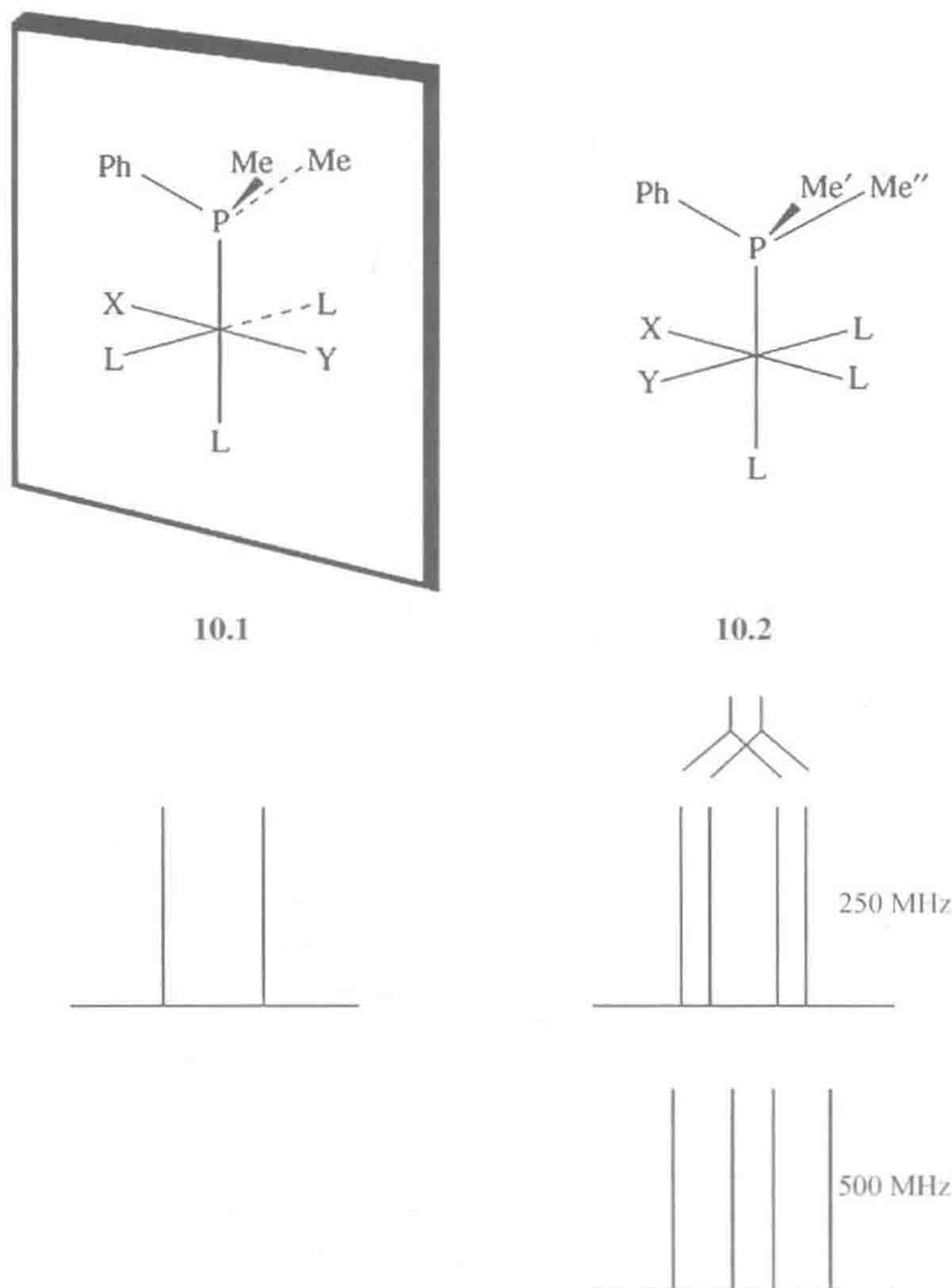
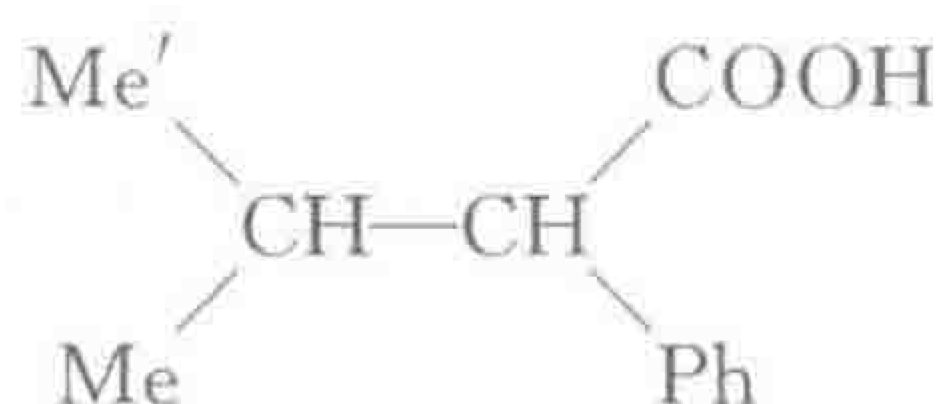


图 10.3 含有 M—P 键的镜面使 **10.1** 中的 P*Me* 在 ^{1}H NMR 中等价,因此显示为一个单一的 ^2J(P, H)双峰。**10.2** 中 P*Me* 和 P*Me*′不等价(非对映异位),故在不同的频率共振。由此得到的两个明显的双峰在更高场的仪器中看上去会与原来不同,也与偶合作用形成的双峰再双峰的模式有明显区别,后者的峰形不随磁场变化



10.3

变化(图 10.3),因为非对映异构的共振信号会相差一定的化学位移(ppm),而^2J(P, H)偶合常数是以赫兹为单位的常数;因此谱图模式在更高场的条件下发生了变化,在每个 ppm 处有了更多的赫兹值。分子中没有对称元素可以使两个基团等价的任一化合物中(如 **10.3**),也存在如上相同的不等价性。

10.2.3 化学位移

对于有机化合物,特定的化学位移范围是判断特定基团是否存在的依据,但是对于金属有机化合物,化学位移值的变化则非常大。例如,配位烯烃的烯氢可以出现在 2～5δ 之间的任何地方(自由烯烃: 5～7δ)。在金属杂环丙烷 MCP(X_2)极限结构中(5.1 节),化学位移处于该范围的高场一端,与环丙烷的化学位移接近;但在相反的 D－C(L)极限结构中,化学位移与自由烯烃的更接近,在 5δ 附近。氢化物的共振信号变化更大。在 Ir(Ⅲ)配合物中,氢配体的化学位移取决于处于其反位的配体的性质,可以从高反位效应配体(如 H)时的－10δ,变化为低反位效应配体(如 H_2O)时的－40δ。基于偶合常数进行结构归属比基于化学位移更可靠。然而需要辨识出常见杂质或不纯物的信号,以避免引起错误的解析[4]。

10.2.4 顺磁 NMR

金属配合物可以是顺磁性的,这导致其^{1}H NMR 谱出现大的位移[3b]:例如,(η^6－C_6H_6)$_2$V(**10.4**)的氢核磁共振信号出现在 290δ。含 Cr—Cr 键的二聚体[CpCr(CO)$_3$]$_2$氢核磁共振谱图在一定程度上变宽,这是因为二聚体部分分解成顺磁性的 17e[CpCr(CO)$_3$]单核结构。现在顺磁性配合物共振信号的归属正变得容易,这要感谢计算和实验的进步[5]。顺磁性配合物的共振信号可以变得非常宽而无法直接观察到,因此看上去没有信号的 NMR 谱图并不一定意味着不存在金属有机化合物。

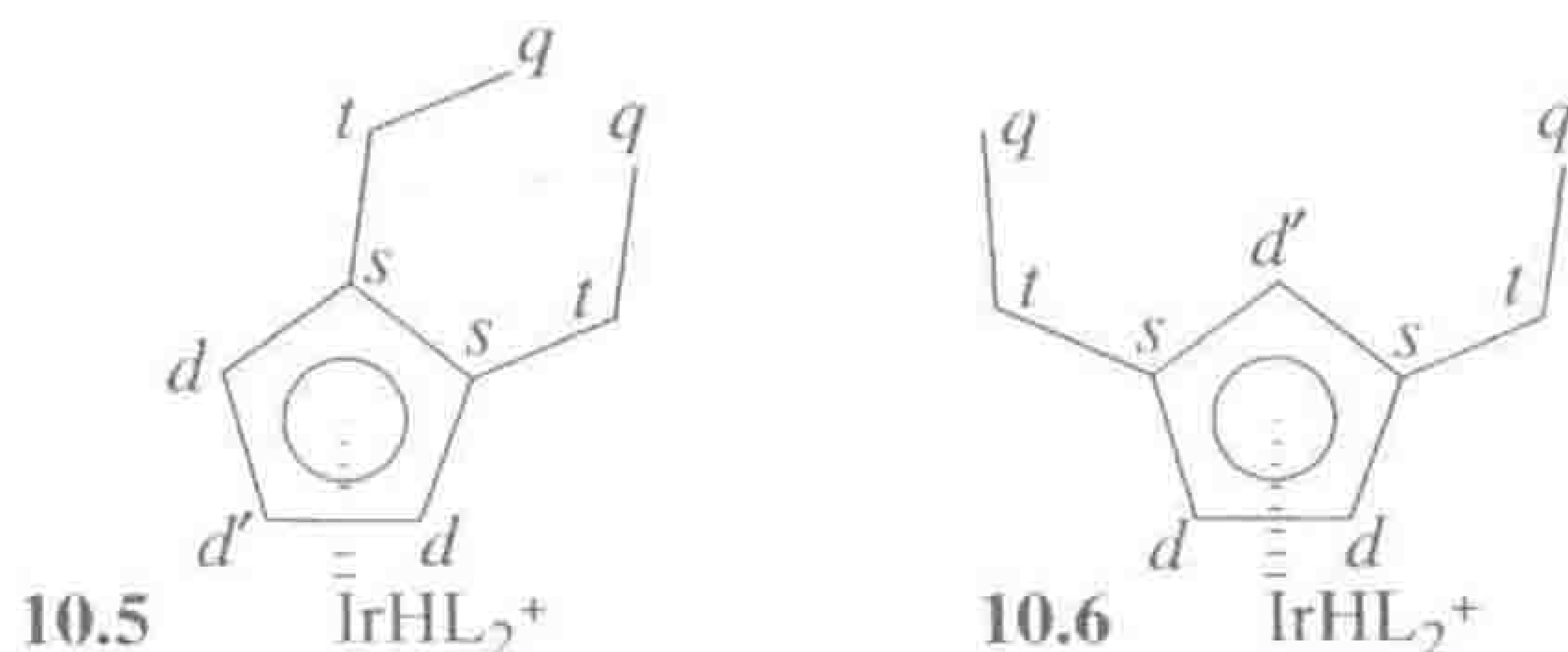
10.3 ^{13}C NMR 谱

金属烷基化物的 M－C 共振信号出现在－40～＋20δ,π－键键合的碳配体如烯烃、Cp 和芳烯出现在＋40～＋120δ,羰基出现在 150～220δ(端基)和 230～290δ(桥联),卡宾出现在 200～400δ[6]。^{13}C 核特别是 M—CO 中的,其弛

265

豫(10.7 节)可能比较慢,使得它们难以被观察到,除非加入弛豫试剂,如顺磁性的d^3 Cr(acac)$_3$。由于^{13}C NMR 的动态范围显著超出了^{1}H NMR 的范围,配合物中不同碳的^{13}C 信号比起^{1}H NMR 中的氢信号在频率上通常要分开得远得多。这意味着复杂分子的^{13}C NMR 谱图比氢谱更容易归属,因为峰之间的重叠情况可能要少很多,此外也能对较慢的流变过程(10.5 节)进行研究。偶合是通过分子的σ-键进行传递的——键的s特性越多,偶合常数就越高。因此,^1J(C, H)偶合常数取决于 C—H 键的杂化情况:sp^3, ~125 Hz; sp^2, ~160 Hz;以及sp, ~250 Hz。反式偶合常数比顺式的更大,例如,反式 Me—M—PR$_3$单元,其^2J(C, P)为~100 Hz,但是顺式的类似结构,相应偶合常数仅为~10 Hz。

通过偏共振去偶,^{13}C NMR 谱图中仅显示^1J(C, H)偶合,即碳与其上直接相连的氢之间的偶合。该方法能够区分 CH$_3$、CH$_2$或 CH 基团,其分别显示一个四重峰、三重峰或两重峰。甚至当^{1}H NMR 太复杂而难以解析时,化合物的结构经常可以根据这些信息进行推测,正如 **10.5** 和 **10.6** 的情形(尽管这两个结构以不能有效分离的混合物的形式得到)。除了 PPh$_3$的共振信号,每个配合物在偏共振去^{1}H 偶合的^{13}C NMR 谱图中显示两个四重峰、两个三重峰、两个两重峰和一个单峰①。如结构式所示,这些信号可以被明确地归属。



对碳谱进行积分对于没有氢取代的碳并不可靠,因为它们的弛豫时间很长。这意味着这些核很容易饱和、信号强度低,但可以在测试谱图时加入弛豫试剂或者增加弛豫延迟时间(如 5 s)。如果样品足够浓,有时仅通过一次扫描也可能获得有用的谱图,这时弛豫就不再是问题。

在多烯和多烯基配合物中,与金属直接相连的碳由于成键而受到更多的屏蔽,通常会发生向高场方向约~25 ppm 的配位位移(相对于自由配体)。$I = 1/2$ 的金属核,在其配合物的^{1}H 和^{13}C 谱中会显示与金属的偶合。非对映异位也适用于^{13}C 谱图,如可观察到 **10.2** 中非对映异位的 P—*Me* 碳。

---

① 译者注:根据 **10.5** 和 **10.6** 的结构,每个配合物应该显示一个四重峰、一个三重峰、两个两重峰和一个单峰。

10.4 ^{31}P NMR 谱

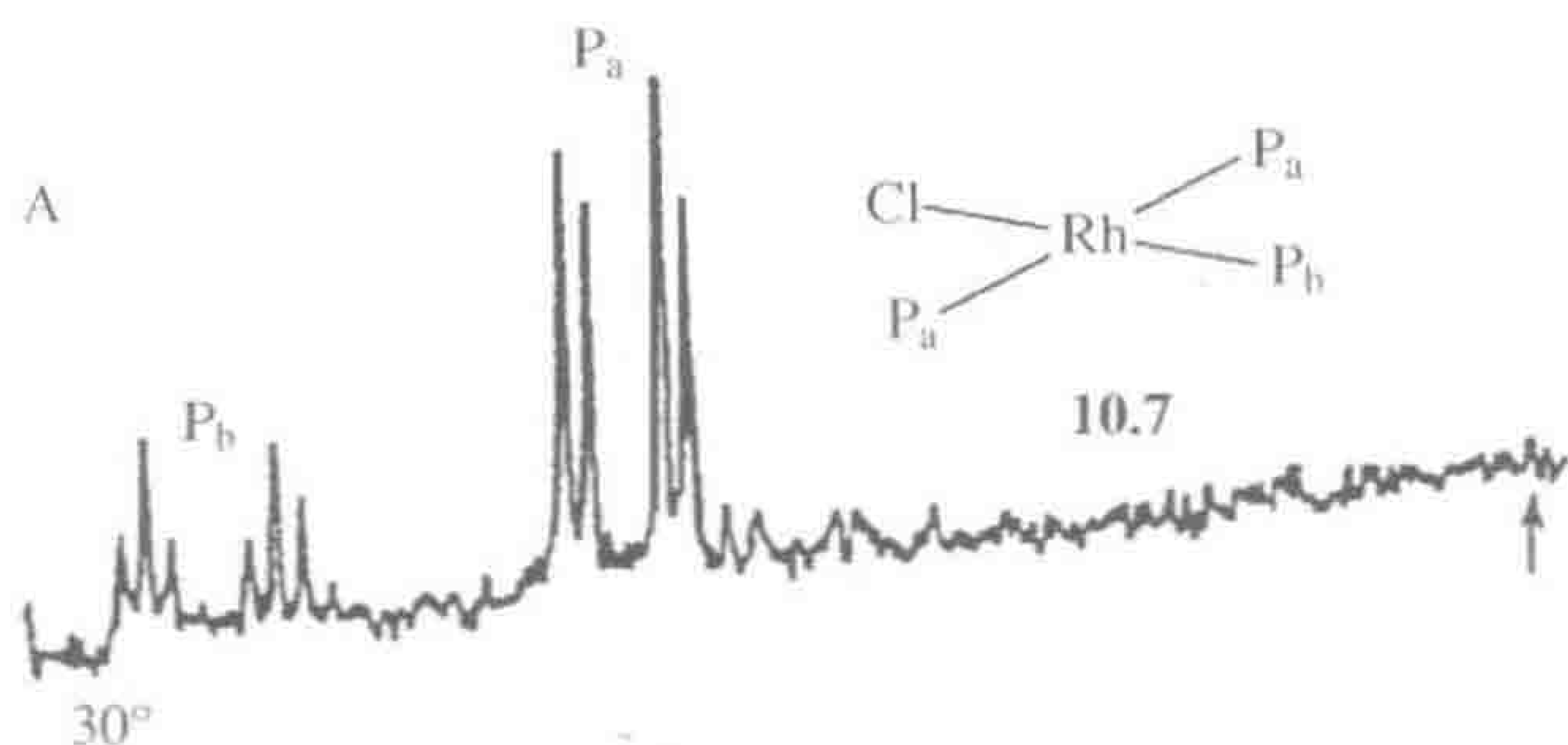
266

在膦配合物的^{31}P NMR 研究中，配体的氢通常被去偶合以简化谱图[6]。不同类型的膦配体通常在不同的化学位移范围共振，例如可以可靠地区分有机膦和亚磷酸酯。自由和配位的 P-给电子体也显示了大的配位位移，这对于环金属化的膦和单齿键合的二膦配体的表征十分重要，否则只能通过晶体衍射的方法加以确定。如果磷原子是四元环、五元环或六元环的一部分，如在环金属化的产物中，可以观察到相对于配位但不螯合的膦配体约-50 ppm、$+35$ ppm 或-15 ppm 的螯合位移，这是因为环的大小影响了磷原子的杂化方式。

Wilkinson 氢化的机理研究

Tolman[7]通过^{31}P NMR 对 Wilkinson 氢化反应机理(图 10.4，式 10.1 及 9.3 节)的一些情况进行了研究。谱图 A 是 $RhCl(PPh_3)_3$ 自身的去^{1}H 偶合^{31}P NMR 谱。可以观察到存在两种类型的磷，比例为 2∶1，即 **10.7** 中的 P_a 和 P_b，每个 P 都显示与 Rh($I=1/2$，100%丰度)存在偶合。P_a也显示与 P_b存在顺式偶合，P_b与两个 P_a存在顺式偶合。通入 H_2 后(谱图 B)，起始原料几乎完全消失，被一个新的物质 **10.8** 取代，仅 P_a清楚显示了与 Rh 的偶合，P_b是一个小包峰。降低温度至-25℃(谱图 B′)使交换过程变慢，重新得到了静态 **10.8** 的偶合模式。从谱图 B 变化为 B′是因为 P_b在-25℃时以慢于核磁时间尺度的速率解离，在 30℃时则两者相当(10.5 节)。在谱图 B 中，P_a保持了与 Rh 之间清楚的偶合，说明必定与金属键合，而 P_b没有，说明 P_b发生了解离。失去偶合是因为，如果两个偶合的核在流变过程中始终在一起则能保持相互间的 J-偶合，但如果发生快速解离，PPh_3配体在不同的 Rh 核之间交叉配位，最终由于平均化而失去^1J(P, Rh)。谱图 B 中 P_a双重峰中的每一个峰分别来自于分子的不同群，一群是与 Rh 的 α 自旋作用，另一群是与 Rh 的 β 自旋作用。当 P_b在分子之间移动时，它与 Rh 的 α 自旋和 β 自旋偶合的机会相等，因此所有的磷最终在一个平均化的化学位移处共振。自由 PPh_3的量总是很少——图中箭头指出了自由 PPh_3信号出现的位置。通入 N_2吹扫出 H_2导致反应部分逆向进行，得到了 **10.7** 和 **10.8** 的混合物(谱图 C)。

267



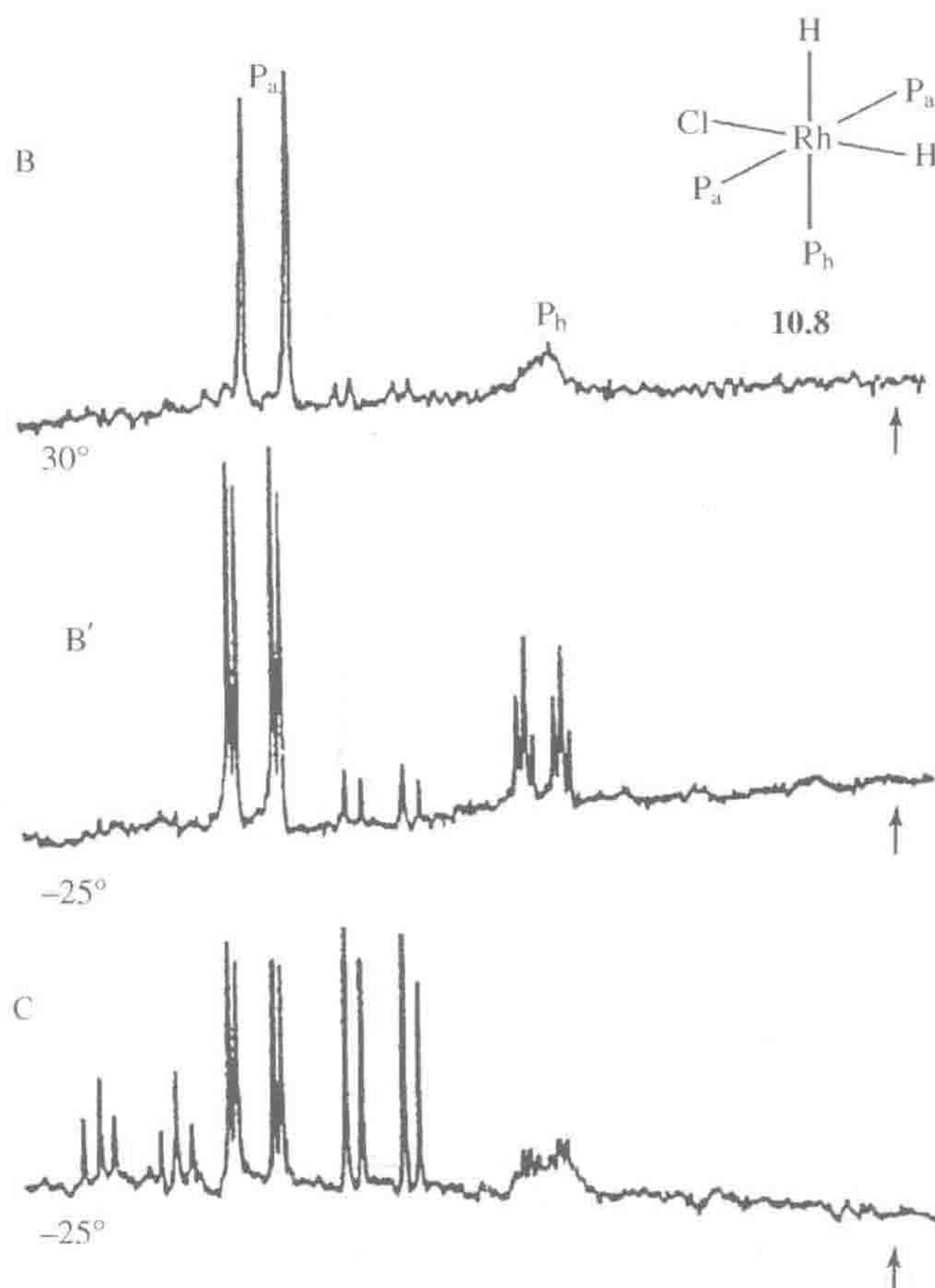
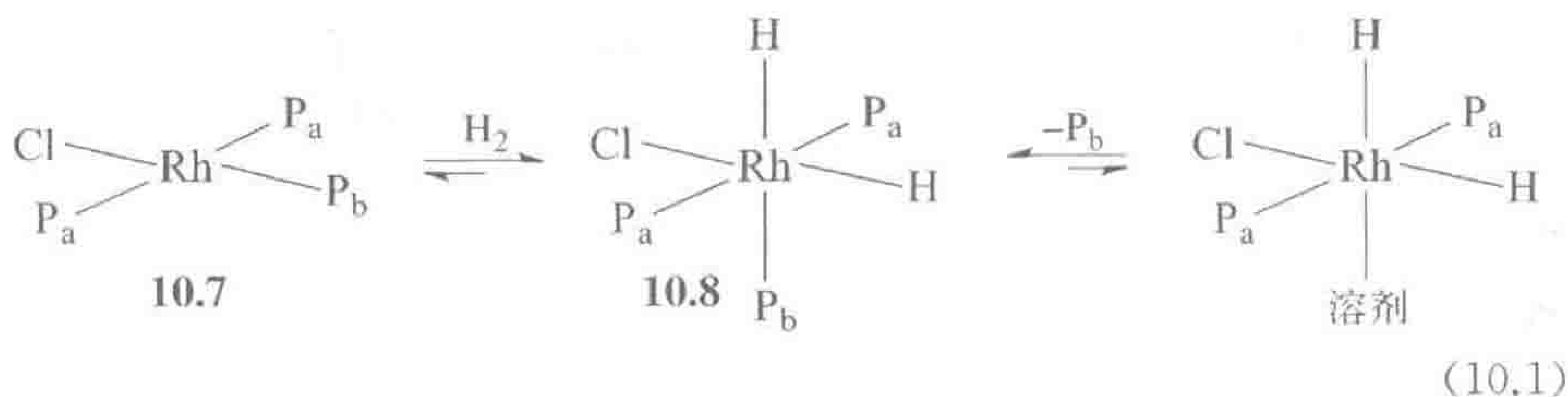


图 10.4 $RhCl(PPh_3)_3$的去氢偶合^{31}P NMR 数据：(A) 溶于 CH_2Cl_2；(B) 在 30℃通入 H_2后；(B′) 通入 H_2后冷却至－25℃；(C) 用 N_2吹扫溶液 B 以后。观察到不同的 P 核以及^1J(P，Rh)偶合和^2J(P_a，P_b)偶合(小的)。在谱图 B 中，^1J(P_b，Rh)偶合的丧失说明 R_3P_b的解离是可逆的。自由 PPh_3(箭头)不存在。来源：Meakin et al.，1972 [7]。引用已得到美国化学会许可

268

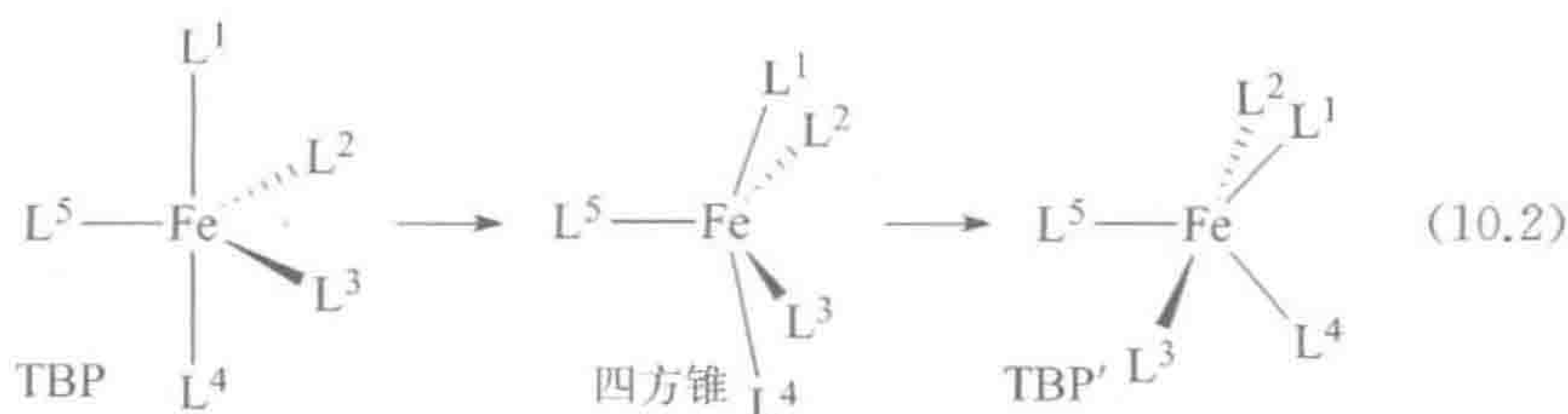


(10.1)

10.5 动态核磁

当金属有机化学物种显示的 NMR 信号少于由它们的静态结构所预测的时，分子的非刚性可能是引起这一现象的原因。如果所研究的核以显著高于

核磁时间尺度(~10^{-1}~10^{-6} s)的速率更换位置,那么将得到一个平均化的尖峰。例如,$Fe(CO)_5$在25℃仅显示一个碳共振信号,但是它的IR光谱——一种具有非常快的时间尺度~10^{-12} s的技术——指出其具有TBP结构,含有两种类型的羰基。轴向和赤道位的羰基很容易通过式10.2所示的Berry准旋转(Berry pseudorotation)机理发生互换。在四方锥中间体中配体L^1~L^4变得等价;在TBP中配体L^1和L^4处于轴向位,在TBP′中变成赤道位。



(10.2)

10.5.1 流变速率

有时交换过程以与核磁时间尺度相当的速率进行。当这一情况发生时,可以通过降温使交换过程变慢,直到观察到静态谱图,称为低温极限(low-temperature limit)。另一方面,如果加热样品,交换过程的速率会增加,最终得到完全平均化的谱图,这称为高温极限(high-temperature limit)。在这两种极端情况之间,将观察到变宽的共振信号。一个分子具有同等程度分布的A位点和B位点:对其加热,我们将观察到如图10.5所示的一系列谱图。随温度升高,两个尖峰变宽。如果以Hz为单位测量变宽信号在半峰高处的宽度,并扣除该信号在变宽前的自然线宽,将得到$W_{1/2}$,利用该值可以通过式10.3计算出核在交换过程中离开其位点的速率。

269

$$速率=\pi(W_{1/2}) \tag{10.3}$$

继续加热样品,信号持续变宽直到两个信号峰融合(coalescence)。根据式10.4,达到这一状态的交换速率取决于$\Delta\nu$,即两个共振信号在静态结构时的分离程度①。

$$速率=\frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} \tag{10.4}$$

再进一步加热,单个的融合峰以式10.5定义的速率变得越来越狭窄,最终再次达到尖峰的状态。

270

$$速率=\frac{\pi(\Delta\nu)^2}{2(W_{1/2})} \tag{10.5}$$

之所以会出现这种状态,是因为现在交换速率比核磁时间尺度高得多,仅能

① 译者注:以Hz为单位。

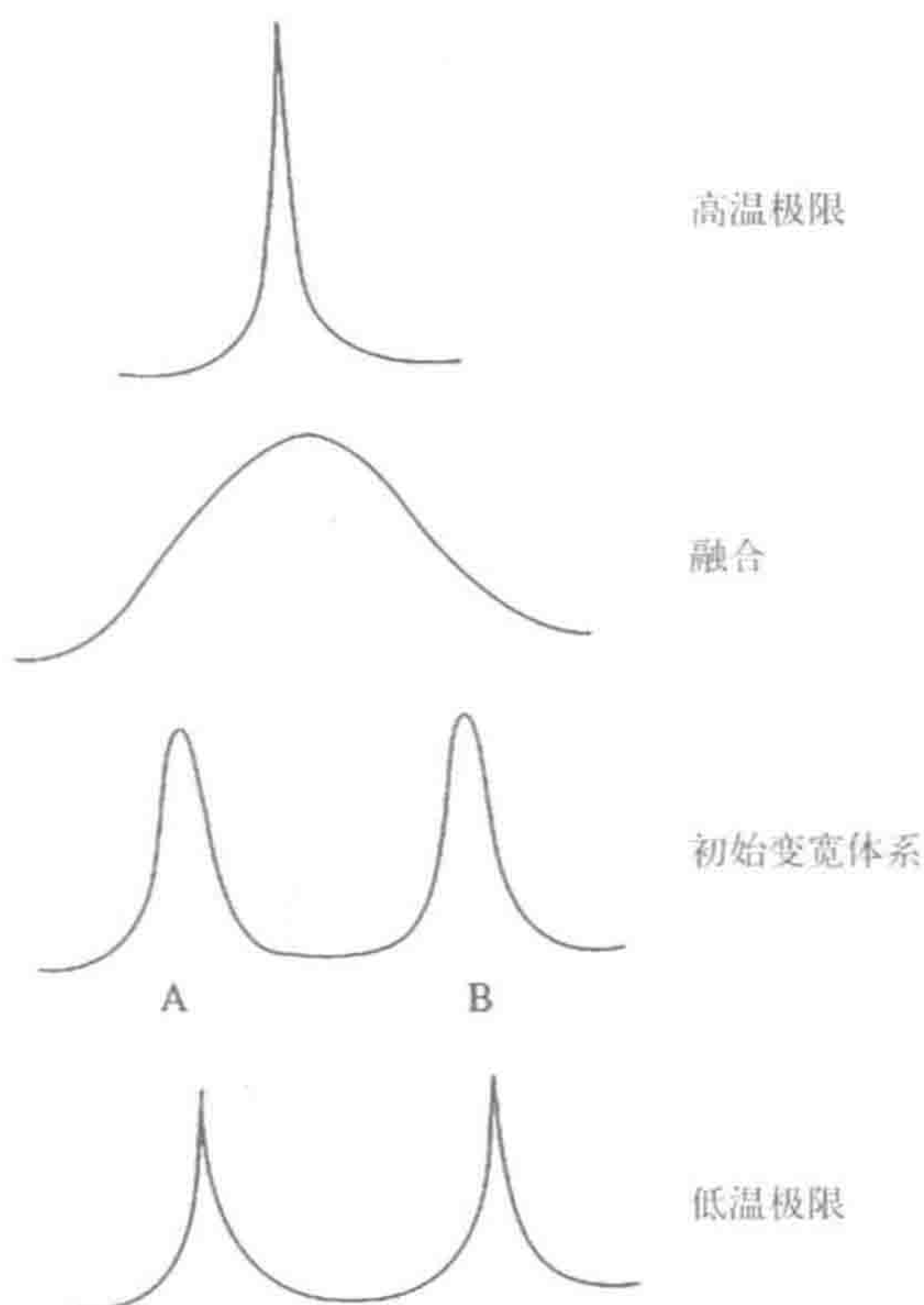


图 10.5 升温过程中 H_A 与 H_B 开始以与核磁时间尺度相当的速率交换时，两位点体系的 ^1H NMR 变化情况

观察到平均化的共振信号。注意式 10.4 和 10.5 中含有 $\Delta\nu$，即两个共振信号的分离度以 Hz 为单位。这一数值随磁场的不同而不同，因此融合温度和高温极限是与磁场相关联的。一个 ppm 的化学位移差值 $\Delta\delta$，在 400 MHz 磁场中对应于 400 Hz，但在 600 MHz 磁场中则对应于 600 Hz。冷却样品时，去融合(decolescence)过程使相同的变化逆向进行。在高温极限时平均化的共振信号的位置，仅仅是低温极限时共振信号位置的加权平均值。例如，如果我们有 n_1 个核在 δ_1 处共振，n_2 个核在 δ_2 处共振，那么在高温极限，共振信号的位置将是加权平均值 δ_{av}，如式 10.6 所示：

$$\delta_{av}=\frac{n_1\delta_1+n_2\delta_2}{n_1+n_2} \tag{10.6}$$

动态 NMR 是非常重要的方法，可以获得以合适速率发生的交换过程的动力学信息，特别是对那些能垒为 12～18 kcal/mol 的交换过程。

10.5.2 配体的流变性

除了金属配合物几何构型的流变性，配体也可能是流变的。一个经典的例子是，$CpFe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$(图 10.6)在室温仅显示两个氢共振信号，一个

归属为 η^5-C_5H_5，另一个归属为流变的 η^1-C_5H_5。铁原子以足够快的速率绕着 η^1-C_5H_5 环迁移，使环上所有氢的环境平均化。冷却时，在静态 η^1-C_5H_5 的低温极限谱图中三种不同环境的氢显示各自独立的共振信号。再次进行加热，每个信号峰开始变宽，但以不同的方式进行，这取决于流变过程涉及 1,2-还是 1,3-迁移。由于两个 H_C 相邻，因此其 1,2-迁移——等同于 1,5-迁移——将导致迁移后其中一个 H_C 核仍停留在一个 H_C 位点处；与之相反，所有的 H_B 核将停留在非 H_B 位点。因此 H_C 的交换速率只有 H_B 的一半，故初始变宽程度也小一些。相反地，H_B 之间相隔三个原子，1,3-迁移将导致 H_B 具有较小的初始变宽。实验证明，发生的是 1,2-迁移[13a]①。为了进行这样的分析，我们首先需要正确归属 H_B 和 H_C 信号——但通常这是很难的一步。

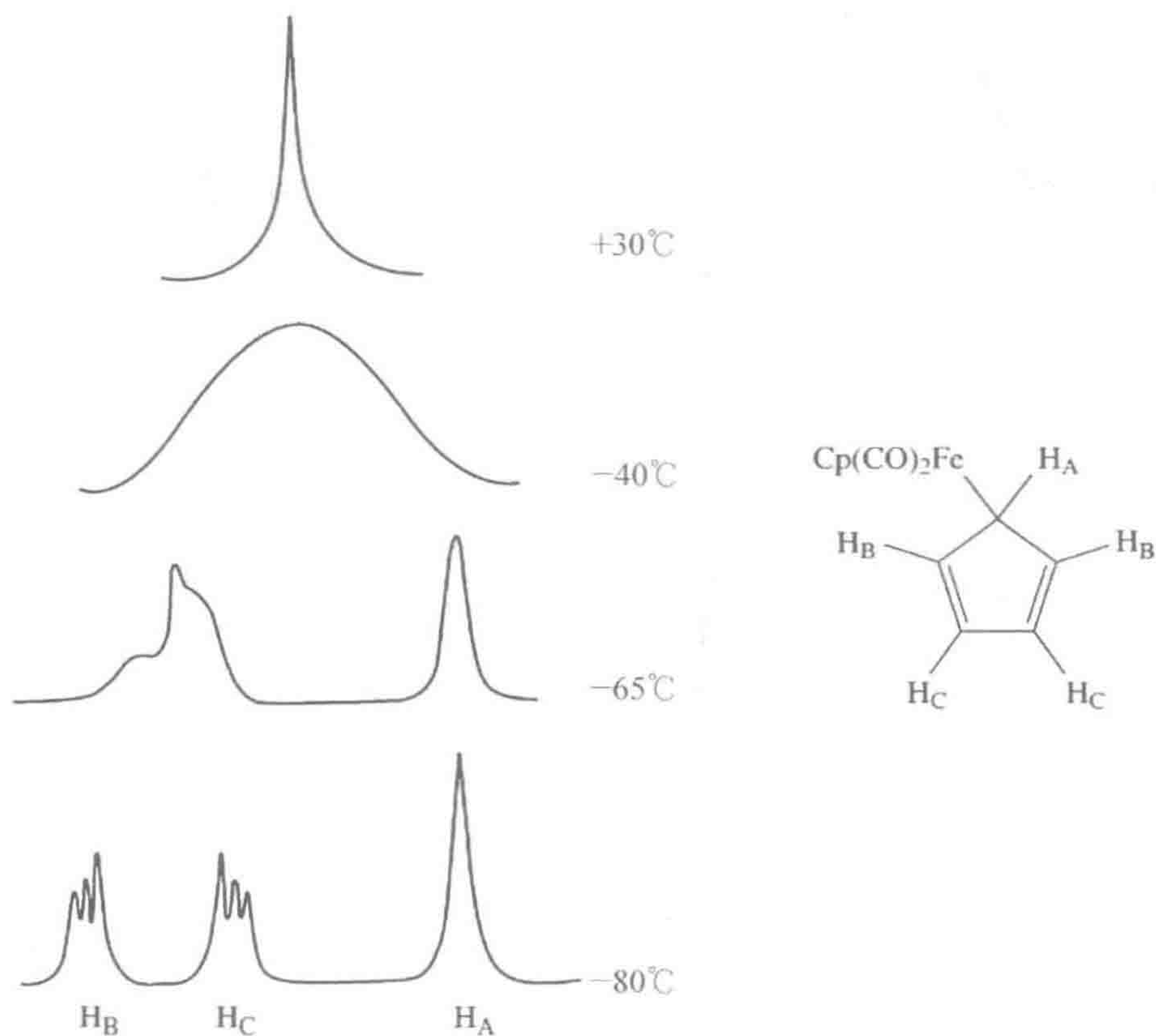


图 10.6 $CpFe(CO)_2(\eta^1$-$Cp)$的流变性显示 H_B 信号更快地坍塌，说明是 1,2-迁移而非 1,3-迁移。图中仅显示了 η^1-Cp 的共振信号

对于 Cp，不可能对 Woodward-Hoffmann 轨道对称性允许的 1,5-迁移和最小运动(least-motion)支持的 1,2-迁移过程进行区分，因为它们是等价的。在 η^1-

① 译者注：原著参考文献编号可能有误。

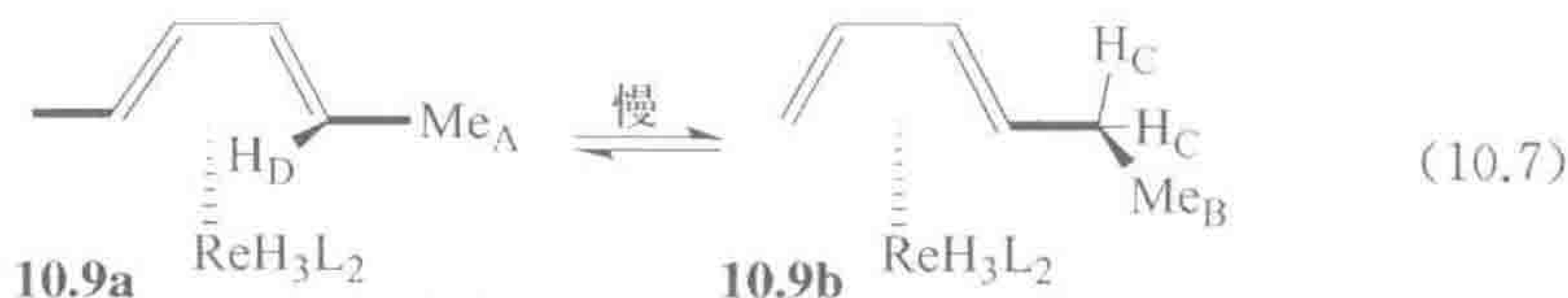
C_7H_7体系中，却可以对这两种情况加以区分，Woodward-Hoffmann 轨道对称性允许 1,4-迁移，而最小运动是 1,2-迁移。类似的分析表明(η^1-C_7H_7)Re(CO)$_5$遵循最小运动路径，而(η^1-C_7H_7)SnMe$_3$遵循 Woodward-Hoffmann 路径。

另一类比较重要的流变性是羰基配合物中的桥基-端基交换。经典的例子是[CpFe(CO)$_2$]$_2$，在−50℃以下其^{1}H NMR 谱中顺、反 CO-桥联异构体显示了各自单独的 Cp 共振信号，但在室温时由于快速交换仅显示了一个 Cp 共振信号。

10.6 自旋饱和转移

272

当流变交换太慢而难以采用 10.5 节中的方法进行检测时，我们仍然可以用自旋饱和转移(spin saturation transfer)进行研究[6,8]。为此，照射两个交换物种或位点的其中一个共振信号，观察对另一个物种或位点共振信号的影响。例如，照射式 10.7 中结构 **10.9a** 的 Me_A氢，可观察到 **10.9b** 中 Me_B氢共振信号强度的降低。这说明在缓慢的交换过程中 **10.9a** 中的 Me_A变成了 **10.9b** 中的 Me_B；类似地，照射 H_C影响了 H_D的强度。采用这一方法，我们能得到关于该烯烃异构化过程的机理信息。



(10.7)

照射 Me_A氢，我们将其 α 和 β 自旋群等同化。如果 Me_A氢通过交换现在变成 Me_B氢，那么它们携带了该等同状态的记忆。由于为了观察到一个谱图，需要 α 和 β 自旋群不相等，而新加入的 Me_B氢不能向共振信号强度贡献它们正常的量。几秒后经过弛豫(relaxation)，这些新的 Me_B氢开始失去原来人工形成的 α 和 β 自旋群相等的记忆。在新到达的氢中最初等同的群以 $1/T_1$(B)的速率弛豫回到平衡时的群比例，这里 T_1(B)是 Me_B氢的自旋晶格弛豫时间或 T_1；必须独立测量 T_1的数据。为了使这一影响量化，交换速率必须比 $10T_1$ 更快或者高于 0.1 s^{-1}。如果开始时 B 共振信号的强度是 I_0，B 氢的弛豫时间是T_1(B)，照射 A 共振后，B 共振信号的最后强度是 I_f，那么交换速率如式 10.8 所定义。

$$\frac{I_0}{I_f}=\frac{\{T_1(B)\}^{-1}}{k+\{T_1(B)\}^{-1}} \tag{10.8}$$

通过了解哪些氢之间互相交换，可以解决一些困难的机理问题。核的 Overhauser 效应(NOE)(10.7 节)会影响实验的结果，也需要考虑进去。

10.7 T_1和 NOE

为了确定任何信号的 T_1，我们首先将样品放入 NMR 波谱仪的磁场中[6]。

如果 z 轴是施加的磁场方向，核将以与磁场平行和相反的方向进行排列。这两种状态间的能量差 ΔE 比较小，更稳定的 α 自旋的过量数很少，但沿着 $+z$ 轴方向足以得到一个净的样品磁化强度(图 10.7)。如果施加一个 90°的射频脉冲，磁化强度矢量恰好旋转到 xy 平面。我们仅能测量在 xy 平面上的磁化强度，在该平面上磁化强度矢量以 Lamor 频率绕着 z 轴旋转；旋转磁化强度引起的摆动磁场在核磁仪的接受线圈处产生一个信号。这就是我们常规的傅里叶变换(FT)NMR 实验。

273

274

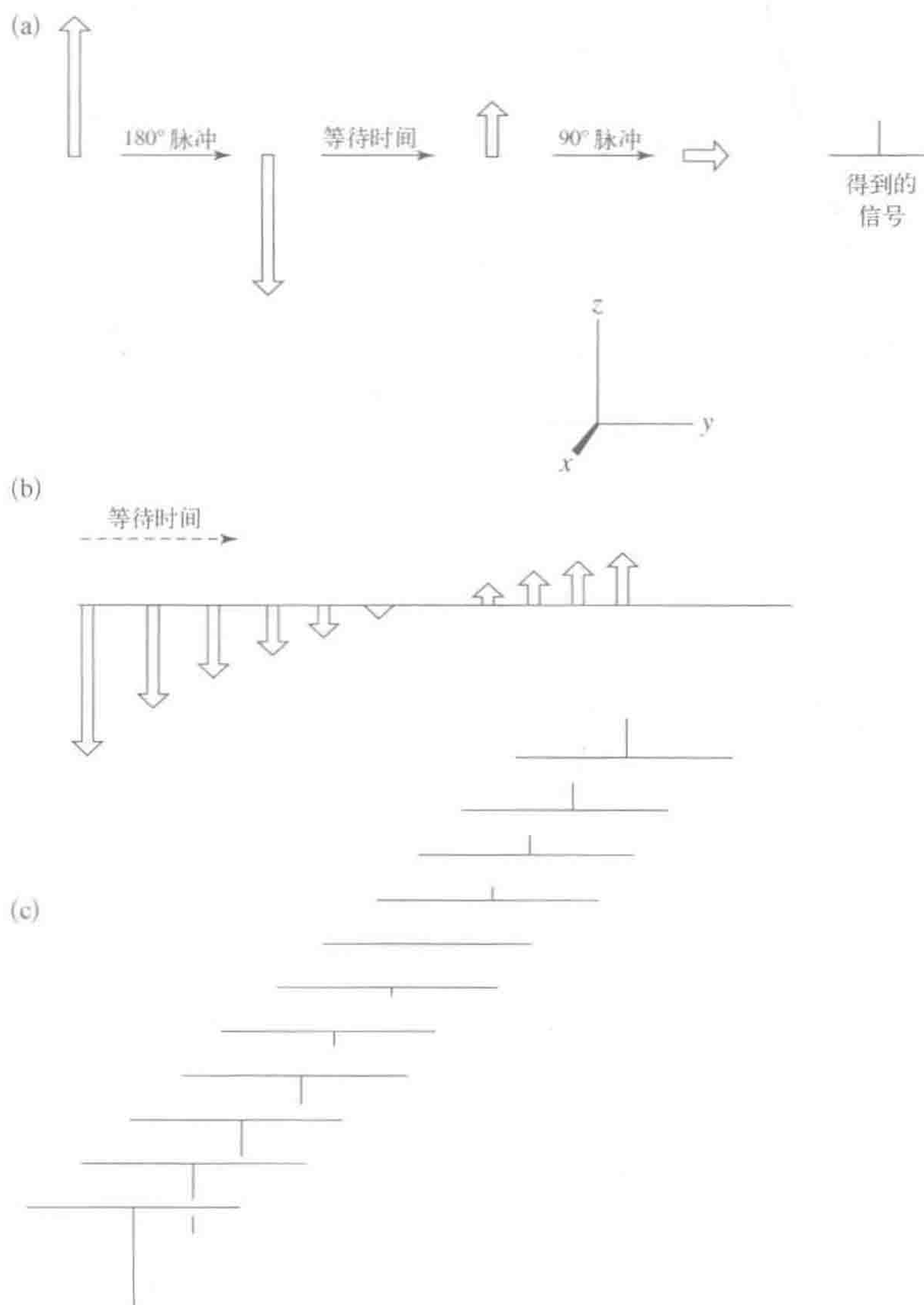


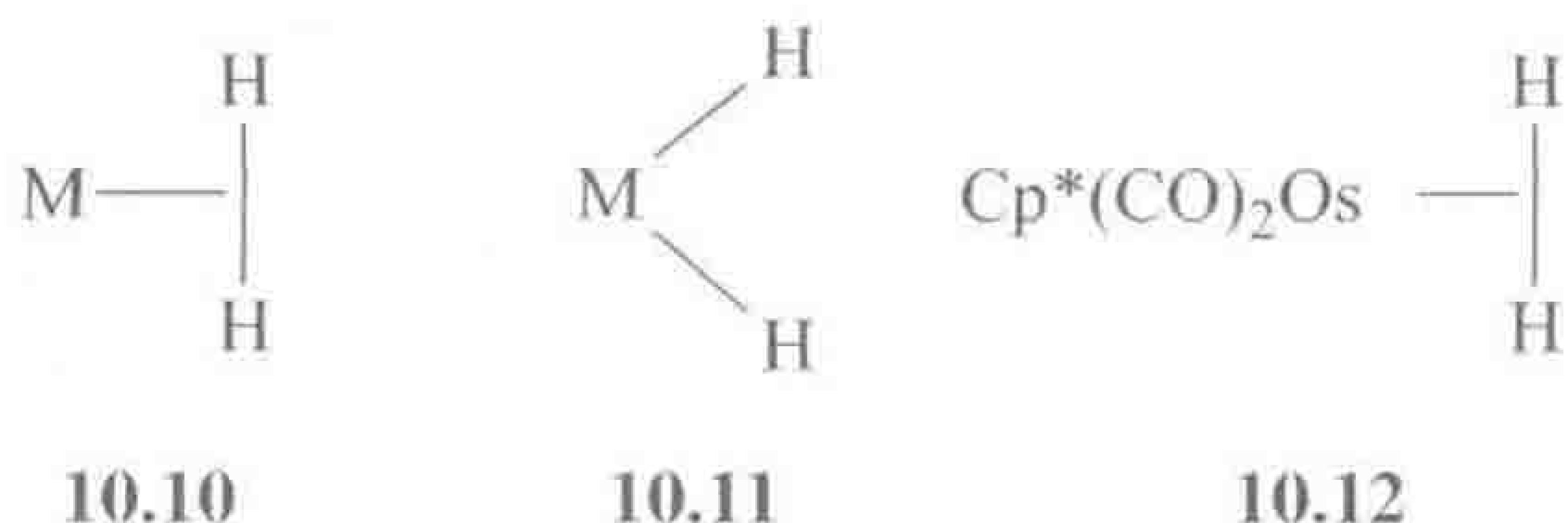
图 10.7　确定 T_1 的翻转恢复方法。(a) 180°脉冲使自旋翻转。在等待时间里，部分自旋得到恢复，用一个 90°脉冲取样。(b) 改变等待时间允许跟踪自旋恢复的时间过程，如一系列堆积谱图中所示(c)

在测量 T_1 的翻转/恢复方法中，我们施加一个 180°的脉冲，使自旋翻转，将磁化强度从 $+z$ 轴方向翻转到 $-z$ 轴方向。最初轻微的 α 自旋过量现在成为轻微的 β 自旋过量。等待不同的时间 t，允许弛豫将新的非平衡状态分布即 β 自旋有利的状态恢复到原来 α 自旋有利的状态。在分别进行的实验中，经过不同时间 t 后，用一个 90°的脉冲取样使磁化强度矢量旋转到 xy 平面，从而可以跟踪恢复的路径(图 10.7)。时间较短时，负峰反映的是在当时翻转的自旋群；较长时间后，信号变成正值，自旋群最终通过一级过程以速率常数 $1/T_1$ 完全恢复。波谱仪软件自动计算所需要的 T_1。

10.7.1 T_1和分子氢配合物

T_1数据有助于区分分子氢配合物 **10.10** 和经典的二氢化物 **10.11**。两个非常接近的氢能通过偶极-偶极机理非常有效地互相弛豫。偶极-偶极的偶合常数比通常在常规 NMR 谱图中观察到的裂分偶合常数大几个数量级。然而在常规 NMR 谱图中我们并没有观察到偶极-偶极的裂分，这是因为溶液中分子的翻滚使它们平均化为零。尽管我们不能直接观察到偶极-偶极偶合效应，然而在大部分例子中它是自旋弛豫的主要机理。分子在溶液中随机翻滚使得一个核，比如 H_A，经历了一个随机波动的磁场，即附近的 H_B随着分子的翻滚绕着 H_A所产生的磁场。如果这些波动以 Lamor 频率发生，那么 H_A能发生自旋翻转，α 和 β 自旋最终会达到热平衡或者发生弛豫。弛豫很重要，因为要观察到 NMR 信号我们需要 α 和 β 自旋的数量是不同的——图 10.7 中，当数量相等时，没有信号。观测信号将能量充入到自旋中，使它们的分布趋于相等——弛豫则放空自旋的能量，倾向于重新建立自旋分布不相等的状态。仔细分析在不同温度时的 T_1 数据能得到 H—H 距离，从而能区分 **10.10**，如 **10.12** 的典型 T_1约为 30 ms，而 **10.11** 的 T_1通常为 300 ms 或者更大。

275



10.7.2 PHIP 和 SABRE

为观测 PHIP[10]，或者说仲氢诱导极化 (Para-Hydrogen-Induced Polarization，PHIP)，我们首先冷却含有催化剂的 H_2 样品，使 H_2 以更稳定的两个核成自旋平行排布的 $p-H_2$形式富集[9]。如果氢化反应在核磁管中使用富含 $p-H_2$的气体进行，两个氢原子可能同时转移到一个底物上。它们在 $p-H_2$ 中自旋平行的形式也传递到氢化产物中，造成产物中自旋态以极度非热力

学平衡的形式分布，从而导致共振信号显著增强。

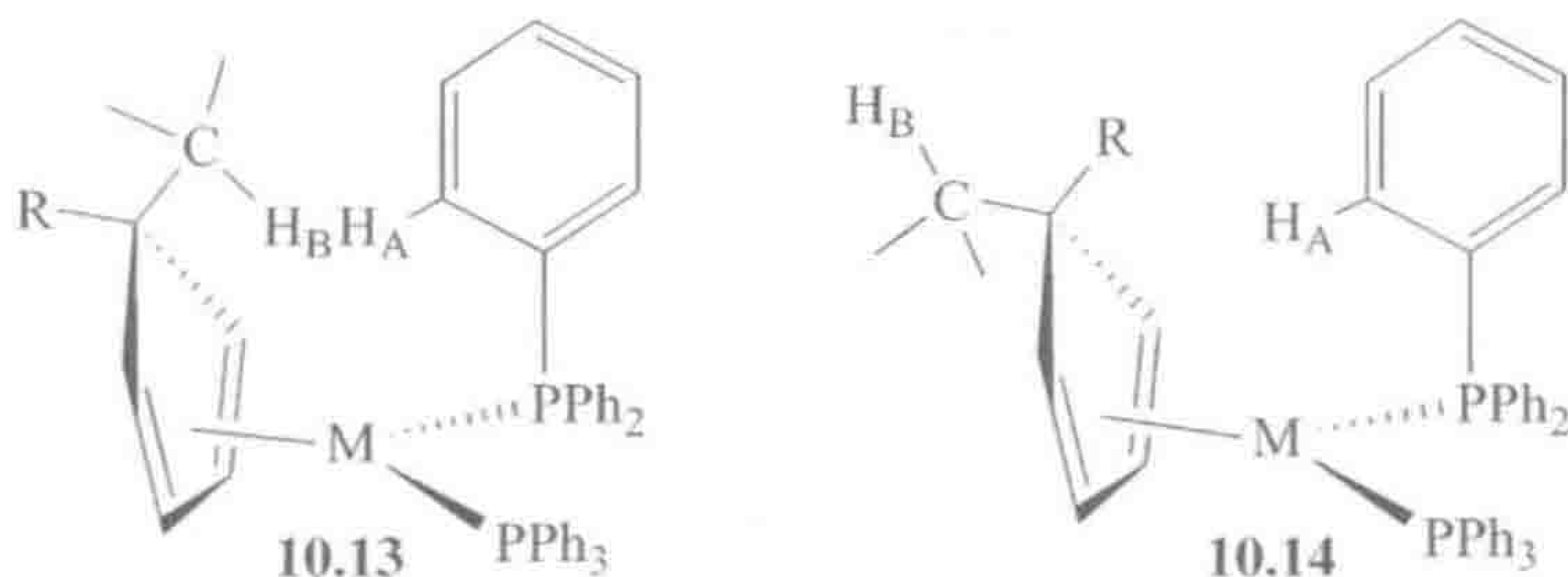
该效应以速率 $1/T_1$ 衰减，因此产物中氢的 T_1 不能太短。微量的金属二氢化物与 H_2 之间存在平衡，甚至通过标准 NMR 无法检测到时，采用 PHIP 可能可以观测到。在一个相关的技术中，可逆交换信号放大(signal amplification by reversible exchange, SABRE)将信号放大 1 000 倍也是可能的[11]。

10.7.3 NOE

NOE(Nuclear Overhauser Effect)波谱是一种测定溶液中分子构象的 NMR 技术[6]。任意两个核，比如 H_A和 H_B，只要它们足够接近，相互之间通过偶极-偶极机理发生弛豫，就可以观察到 NOE。为此，两个核之间的距离需要小于 0.3 nm。距离是唯一的标准——不需要成键。

照射 H_A，同时观察 H_B，理想状态下 NOE 可以使 H_B共振信号的强度增加 50%左右，但通常仅达到 5%～10%。在典型的应用中，两个相关异构体中只有一个有 NOE。例如，**10.13** 中的 H_A和 H_B之间存在 NOE，但 **10.14** 中没有，故可用于结构归属，该结构后来通过晶体衍射得以证明($R=C_2H_5$)。

276



通过照射 H_A，我们将它的 α 和 β 自旋群同等化。然后，偶极-偶极弛豫转移一些 H_A较高 β 自旋态中增加的自旋群给 H_B的较低 α 自旋态，相应地增加了 H_B共振信号的强度。增强值通过 NOE 因子 η 进行测量，η 如式 10.9 所定义，其中 I_0和 I_f分别是最初和 NOE 增强后的信号强度。

$$\eta=\frac{I_f-I_0}{I_0} \tag{10.9}$$

10.8 红外光谱

红外光谱中的吸收带对应于分子的振动模式[12]。吸收带的位置 ν，取决于(式 10.10，c 为光速)通过键力常数 k 测量的键强以及体系的约化质量 m_r。式 10.11 显示了一个简单双原子分子的约化质量计算公式，其中 m_1和 m_2是两个原子的相对原子质量：

$$\nu=\frac{1}{2\pi c}\left\{\sqrt{\frac{k}{m_r}}\right\} \tag{10.10}$$

$$m_r=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{10.11}$$

吸收带强度(I)取决于振动过程中偶极矩的变化 $d\mu/dr$。极性键如 OH、NH 或 $R_2C{=}O$ 的吸收带强度大,较低极性的键如 C—H 的则较小,自由 H_2 或 N_2的为零,没有信号可见。

因此,强度最高、能量最高的 IR 吸收带是由轻原子形成的强极性键产生的,例如 HF、H_2O 或 MeC≡N。

277

10.8.1 羰基配合物

红外光谱对于羰基配合物特别有用,因为强的 C═O 伸缩振动吸收带在 1 700~2 100 cm^{-1}出现,而这一区域基本没有其他吸收带。键的强度要大大归功于配位后羰基的极化($M{-}C^{\delta+}{=}O^{\delta-}$),因此 $d\mu/dr$ 很大。在多羰基配合物中,ν(CO)吸收带会发生偶合,具体方式取决于 $M(CO)_n$片段的对称性。

在八面体的反式二羰基配合物中,偶合导致了图 10.8(a)所示的谱图。CO 可以同相位振动,即两个同时伸缩振动[ν_s,图 10.8(a)],或者异相振动

278

[ν_{as},图 10.8(b)],即一个伸展,另一个收缩。尽管有两个吸收带和两个羰基,但两个羰基对两个吸收带都做出贡献。

同相或对称振动 ν_s 比 ν_{as}出现在更高频率处,因为同时伸展两个羰基比交替伸展更困难。伸展时,每个 CO 成为更好的 π-受体,因此如果它们交替伸展,比起同时伸展,金属能更好地对每个羰基进行反馈。同相振动的强度较低,是因为这时两个羰基的偶极相反。但由于与其他允许的振动混合在一起,吸收强度并不为零。谱图[图 10.8(a)]因此在较低能量处有一个强吸收带,在较高能量处有一个弱吸收带。顺式的两个羰基显示相同的两个吸收带,但现在强度大致相等,因为这时 ν_s 也有大的 $d\mu/dr$。吸收带的强度与两个羰基之间夹角 θ 的关系如式 10.12 所示。

$$\frac{I_s}{I_{as}}=\cot^2\theta \tag{10.12}$$

八面体的三羰基配合物可以是面式(*fac*)或经式(*mer*);四羰基配合物可以是顺式或反式,这里的顺、反指的是非羰基配体的几何构型;五羰基或六羰基配合物只有一种异构体。上述每一种情况中,特征的 IR 吸收带允许对异构体进行确认;图 10.8(g)和图 10.8(h)显示了两个三羰基异构体所预期的谱图。

随着配合物净离子电荷、非羰基配体或者金属的改变,整个吸收带向更高

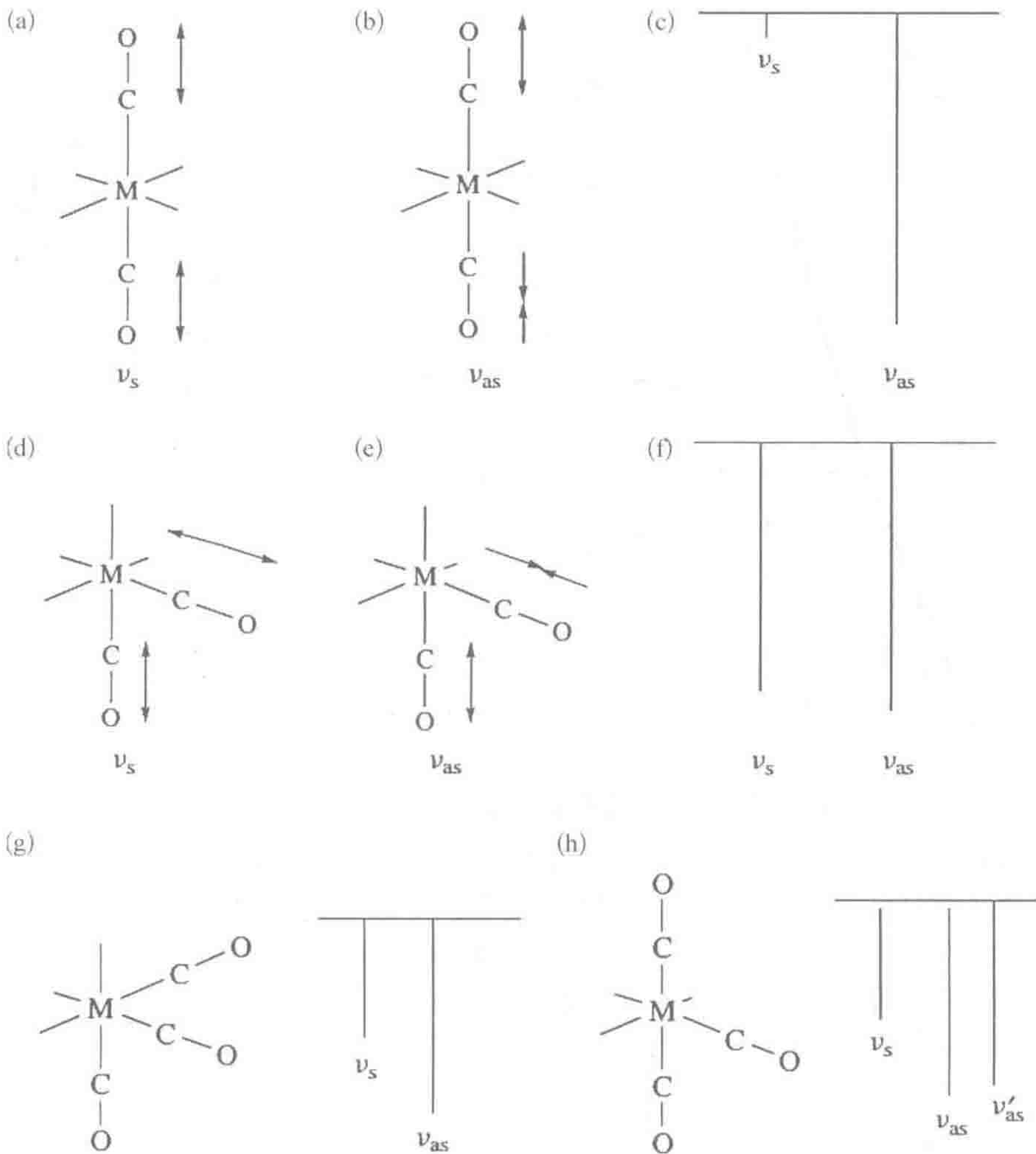


图 10.8 金属羰基配合物的结构对所观察到的红外吸收模式的影响

或更低频率移动。例如,一个净负离子电荷,或者更强的给电子配体,或者π-碱性更强的金属使得对羰基的反馈增强,因此削弱 C═O 键。这使得 IR 频率向低能量移动,即移向更低的波数(表 2.10)。

10.8.2 其他配体

金属氢化物经常显示 ν(M—H)吸收带,但因为键的极性通常较小,因此强度很低。羧酸酯配合物可以是螯合的或者非螯合的,利用 IR 数据可以区分这两种情况。CO_2、SO_2、NO 以及其他含氧配体的配合物显示强的吸收带,对鉴别这些基团的存在用处很大。端氧基配体在 500～1 000 cm^{-1} 显示很强的吸收带,但普通的多烯或多烯基配合物没有特征明显的吸收。在抓 C—H

279 键体系,有时键被充分削弱,在~2 800 cm^{-1}出现吸收带。分子氢配合物有时在2 300~2 700 cm^{-1}处出现一个类似的吸收带,但在这种情况下,我们再次依赖于混合来得到强度,而在一些例子中这一吸收带则完全不出现了。

10.8.3 利用同位素取代的谱带识别

我们可能需要将一个指定的IR谱带归属为由一个特定的键产生。例如,一个弱的位于2 000 cm^{-1}的吸收带可能是一个ν(M—H),或者是少量的羰基配合物的存在造成的。这类问题可以通过同位素取代加以解决。如果用氘代的原料进行重复制备,那么我们将观察到吸收带向较低频率移动,说明存在ν(M—H, D);没有变化,则可能是ν(CO)。如果确实是后一种情况,那么换成^{13}CO类似物时,吸收带也会移动。位移的大小可以估算,假定L_nM具有无限的质量,按式10.11计算出常规以及同位素取代体系的约化质量,然后从式10.10推出位移值。如一个体系其ν(M—H)在2 000 cm^{-1},那么ν(M—D)将出现在$2\,000/\sqrt{2}=1\,414\ cm^{-1}$处。

10.8.4 拉曼光谱

拉曼光谱法很少应用于金属有机化合物,部分是因为激光照射会导致配合物分解。但该方法原则上对于检测非极性键很有用处,这些键在IR中没有吸收或者吸收很弱[13]。拉曼光谱的强度取决于振动过程中键极化率的改变。最早应用之一是检测汞离子的Hg—Hg键(ν(Hg—Hg)=570 cm^{-1}),该例子中由于引入了多电子原子,极化率改变较大。与IR光谱不同,拉曼光谱可以用于水溶液的测试。

10.9 晶体学

晶体结构测定很重要,特别是用于鉴定结构特征,如采用其他方法很难确定的环金属化或者表征新的配体键合模式[14]。晶体的三维结构是通过最小的结构单元晶胞(unit cell)的重复排列构成的,就像单个瓷砖是构成二维瓷砖图案的晶胞。根据晶胞的性质,Bragg定律仅在晶体的某些取向上满足,之后一
280 束激光以与入射光束成一定角度的方向从晶体中出现。Bragg定律(式10.13,λ是射线波长,2θ是入射光与衍射光之间的夹角,n是整数,d是晶面间距)要求来自晶胞不同晶面的衍射光必须同相。衍射光束的位置和强度由衍射仪自动测量。衍射光相对入射光的位置携带了晶胞在空间排布的信息,而衍射强度取决于晶胞中原子的性质和排列方式。

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{10.13}$$

局限性

X-射线被每个原子周围的电子衍射。这意味着衍射图主要由配合物中的金属主导,因为比起配合物中的其他原子,金属通常拥有多得多的电子。相反地,氢原子可能根本不会出现,因为它们几乎没有电子。当确定氢原子的位置很重要时,如金属氢化物、分子氢配合物,或者测定乙烯配合物碳的键角时,中子衍射是更好的选择。中子被原子的原子核衍射,因此能得到精确的核间距。所有元素具有大致相近的中子衍射能力,因此衍射强度并不由任何一个原子主导,故能获得所有原子的位置。氢原子、甚至 BH_3NH_3 中重原子的位置只能通过中子衍射确定[15]。然而,目前仅个别实验室装配有中子衍射仪进行中子衍射测定,此外还有一个不便之处是,为获得好的数据,中子衍射通常要求提供很大尺寸的单晶。与之相比,许多化学系都有 X-射线衍射设备,金属有机化学领域大量的论文中都包含一个或多个 X-射线晶体结构。

X-射线晶体结构通常用显示分子中所有原子位置的图来表示(如图5.7)。虽然这些结构图看上去很有说服力,但我们必须意识到潜在的陷阱。得到的晶体代表配合物的主体吗?少量的杂质可能会结晶,而主要物种并不结晶。作为验证,可以将用于结构测试的特定晶体的 IR 谱图与主体样品的谱图进行对比。更困难的问题是一个物质在固态时的结构是否正是其在溶液中的结构,而溶液中的反应性及 NMR 数据都与溶液中的结构对应。一些金属有机化合物在溶液中是一种异构体,在固态时又成为另一种[16]。如果几种异构体相互转变,所得的晶体都将由那些溶解度最差或者动力学结晶最快的异构体组成,不一定是最稳定的异构体。在晶体的晶格中存在着非常大的作用力,特别是在离子晶体中;与溶液中相比,这些堆积力(packing force)可能会导致结构细节上的改变。这使得 NMR 这一测定溶液中结构的方法特别重要。IR 光谱也能起到帮助作用,因为能分别获得溶液以及固体时的谱图,以便于对比是否存在显著的差异。通过"魔角"(magic angle)自旋获得的固态样品 NMR 谱图,也能显示从溶液到固体转变时是否发生变化。与杂质共结晶会导致高度欺骗性的假象,如错误的键长,错误地用"键伸展异构化"解释几个系列端氧金属卤化物中的可变键长问题。X-射线方面的研究发现,表观上不同的 M—O 键长,经精密检测工作显示实际上是 $L_nM{=}O$ 和 $L_nM{-}Cl$ 在晶格中以不同比例共结晶造成的结果[17]。

281

10.10 电化学与 EPR

对金属有机化合物氧化还原过程日益增长的兴趣提升了循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)的地位。电化学是一个非常广泛的领域,在这里也只能略提一二,感兴趣的读者可以参考一些专业书籍[18]。在这项技术中,向

配合物样品溶液持续施加以锯齿状倾斜往复的电压。如果发生了可逆的氧化过程，在电流通过的曲线上将出现一个氧化波；如果氧化产物寿命足够长，在逆向扫描时将伴随产生具有相反电流的还原波。配合物的氧化还原电势即可从对应于氧化和还原波峰值电流的平均电势得到。Belty[19]报道了一个很好的例子(图 10.9)，六核的离子簇$[X_{12}Fe_6(NCMe)_6]^{n+}$，当 n 从 −1 到 +4 变化时显示出五个 1e 氧化还原过程。能在 CV 中观察到明确的波动，这取决于氧化还原过程是可逆的且扫描速度相对高于 CV 实验的扫描速率。然而，许多氧化还原过程可逆性差或者较慢，分析这样的数据就需要具备专业的知识了。通过这一方法以及相关的一些方法，可以确定氧化还原电势以及氧化或还原物种大致的寿命[20a]。采用适合于配合物氧化还原电势的氧化剂进行化学氧化或者应用制备级电化学方法，有时能分离出稳定的物种。在某些情况下，起始配合物的氧化或还原形式能与有机底物发生一些有用的反应，这时能发生电催化氧化或还原[20b]。

282

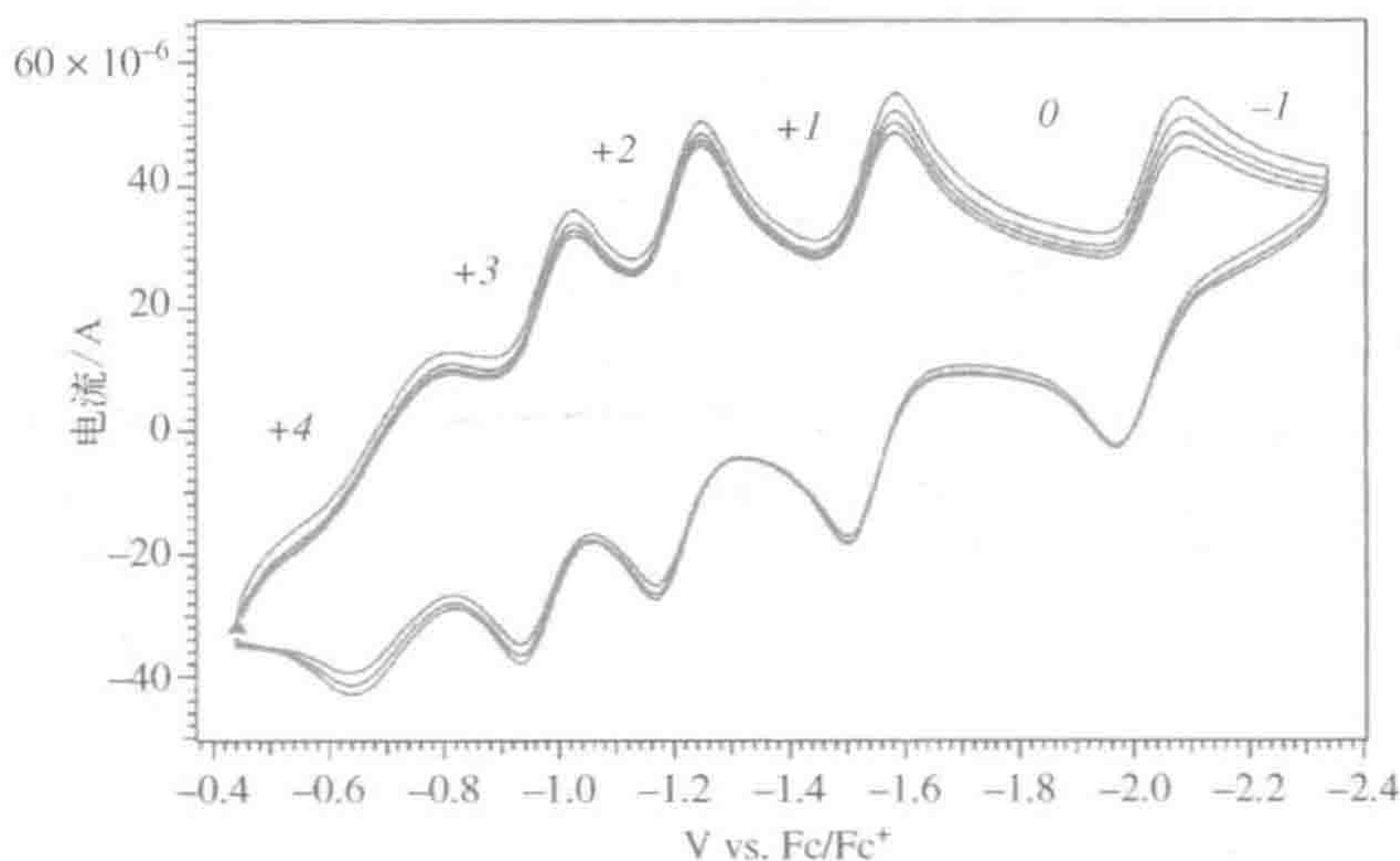


图 10.9　六核铁簇合物的循环伏安图显示了 5 个非常明确的、可逆 1e 氧化还原过程(Fc 为二茂铁)。来源：Zhao et al. 2011 [19]。引用已得到美国化学会许可

电化学过程经常涉及顺磁性物种的生成，对此可以借助电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)谱[13d]表征其对称性以及确定非成对电子的离域情况。有时可以观察到与 $I\neq 0$ 的配体原子之间的精细偶合，例如$[Rh^{II}H(CO)(PPh_3)_3]^+$中的$^1H$和$^{31}P$[21]。EPR 中的偶合裂分规则与 NMR 波谱中的类似，只不过涉及电子自旋而不是核自旋。用微波进行照射同时变化磁场时导致电子自旋共振。信号强度随着温度的降低而增强，因为温度较低时 α 和 β 自旋群间的数量差增加，因此大部分的 EPR 谱都是在液氮的温度条件下测定的。对应于 NMR 中的化学位移，在 EPR 谱中用 g 因子表示，自

由电子和简单有机自由基通常在 $g=2$ 附近共振。

顺磁性配合物也是有可能获得有用的NMR谱图的，但与反磁性配合物相比共振信号可能显著位移、变宽。氧化一个Ni(Ⅱ)配合物LNi，则有可能得到顺磁性的物种 LNi^+。有时产物的EPR谱在 $g=2$ 附近显示一个共振信号，认为是有机自由基是更恰当的，这时我们将其归属为Ni(Ⅱ)(L·$^+$)，氧化发生在配体上。在其他情况中，EPR显示 $g\neq2$，那么考虑是Ni(Ⅲ)L物种则更为合适。然而，将氧化或还原归属为金属或配体会引起争论，因为真实结构可能并不是单纯的Ni(Ⅱ)(L·$^+$)或Ni(Ⅲ)L。例如Cp*Ni(acac)[22]，它的反磁性和顺磁性自旋态处于温度依赖型的平衡中，导致显著温度依赖型的化学位移。

283

10.11 计算

分子轨道(Molecular Orbital, MO)理论[23]包括了一系列量子力学(Quantum Mechanics, QM)方法，通过将我们所熟悉的单个原子的 s、p、d 和 f 原子轨道(AO)组合成扩展至整个分子的分子轨道(MO)，以此来描述电子在分子中的行为。计算的准确性关键取决于处理电子之间相互作用(electron correlation)的方法。更精确的处理则需要更长的机时，因此问题的关键在于找到一种方法，既能为感兴趣的化学体系提供可接受的准确度，又不至于过度耗费机时。这么多年来，扩展Hückel法(Extended Hückel, EH)在金属有机化学领域得到了广泛的使用，这很大程度上要感谢Roald Hoffmann所做出的无与伦比、富有洞察力的贡献。EH法允许我们以特定分子轨道之间相互作用的方式来讨论结构和反应性趋势，但该方法不能提供充分的能量方面的信息。

自二十世纪九十年代后期以来，计算能力和计算方法的进步为金属有机化合物分子研究提供了更加有效的工具。这些方法只需要做较少的假设，更直接基于体系的物理方面。然而，关键点仍是如何处理电子间的相互作用——这对于过渡金属非常重要。主要的进步是现有标准方法密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)得到了广泛的使用，该方法通过引入电子密度分布、原子核势场以及称为泛函(functional)的数学方法来计算分子的能量。通过用势场代替内层不参与成键的电子使需要考虑的电子数大大减少，从而可以很好地计算含有重原子的分子。

284

优化分子几何构型使分子的总能量最低，从而得出与能量对应的分子结构。键长的典型误差为±0.002 nm，能量的误差约±5 kcal/mol，但对于一系列相似的分子，由于系统误差抵消，所体现出来的趋势比从上述误差看起来的要更可信。DFT方法用途非常广泛，但可能对顺磁性、开壳层物种的计算准确度不够，需要谨慎使用。DFT方法可以预测如NMR和IR等的谱图信息，

且往往具有好的准确度。由于涉及了所有定量方法，简单的分子轨道分析就不能使用了，取而代之的是更为有利的自然键轨道(Natrual Bond Orbital, NBO)分析[24]。

通过使用经典力学(而不是量子力学)，分子力学(Molecular Mechanics, MM)[25]方法大大节约了机时，从而可以处理大的体系，例如蛋白质。在分子力学方法中，分子被看成由弹簧相连的经典原子组成。结果的准确度取决于对所有力常数(伸缩、弯曲、静电以及范德瓦尔斯等)的合适参数化。对于过渡金属，令人满意的参数化是不可能的，需要在量子力学的水平上加以描述。例如，四配位的碳具有理想的四面体结构，但是四配位的镍可以是平面正方形或者是四面体构型，因此需要使用量子力学来解决这一问题。

将量子力学和分子力学方法结合起来，用量子力学方法处理金属和中间配体层、用较为廉价的分子力学方法处理配体外部的纯有机部分也是可行的。目前还有其他一些组合分子轨道和分子力学的方法[26]。随着计算能力的持续增强，用量子力学描述分子的比例也逐渐增大。最为理想的是全部采用量子力学进行计算。

计算法的一个非常强大的优势是可以获得假设的瞬时中间体甚至过渡态的结构，而这些是通过实验方法无法获得的。计算结果的准确度通常已足够用于排除一个假设的中间体，或者在两种竞争的机理或结构间做出决定，甚至是在没有令人信服的实验方法可以用来区别时。

在分子动力学计算中[27]，可以允许一个包括反应物和溶剂的分子体系演变一段时间，典型为几皮秒，从而得到记录事件发生过程的一段“电影”。显然，在这么短的一段时间内只有低能垒的反应过程能自发发生，但是也可以采用某种计策使一些能垒较高的过程在短的观测时间内发生。

285

10.12 其他方法

对一个底物中存在 X—(H, D)键的反应，测量其速率比 k_H/k_D，可以得到动力学同位素效应。关于涉及的实验类型以及根据数据所能进行的解释，Simmons 和 Hartwig 在他们的一篇重要论文中已经进行了详细的讨论[28]。

金属有机化合物的紫外-可见光谱通常是在进行光化学实验时需要确定照射样品的波长时得到的(4.7 节)。很少有研究者对金属有机化合物的这类谱图进行详细的解释，这一点显著区别于配位化学领域的工作，对于配位化合物而言，紫外-可见光谱以及对结果的配位场解释总是关注的重点。

当为将来的配合物合成设计配体时，最好对体系进行模拟(不论采用计算还是使用物理模型)，以便发现立体位阻冲突或与金属几何构型优势不相容的问题，从而在投入时间进行实验前就避免这些问题[29]。

对纯化的产品进行微量分析是一个标准实验程序，可接受的 C 和 H 误差

通常处于计算值+0.3%的范围内。用于结晶的溶剂可能会存在于晶格中,影响到测量值;任何这种溶剂的存在均需要用另一种方法如 NMR 或 IR 加以确定,从而可对计算值进行适当的调整。合适的配合物分子量可以通过电喷雾质谱得到[30]。

10.12.1 质谱

一些具有挥发性的金属有机化合物也能用质谱进行研究,不具挥发性的用电喷雾质谱(ESI-MS)研究[31]。如果能观察到分子离子峰的话,质谱经常可以直接测定一个配合物的分子量。一些配体如 CO 在质谱仪中非常容易解离下来,因而真正的分子离子峰可能并不出现。许多重元素(如 Mo、Cl、Br、Pd 和 Ru)的同位素分布情况是特有的,因此通常可以明确确定在分子离子峰和其他碎片中是否存在这些元素以及它们的数量。配合物内键强的热力学数据有时可以根据谱图中某些碎片的出现情况大致估计[32]。另一种方法,离子回旋共振谱(ion cyclotron resonance spectroscopy),可以研究金属离子或金属碎片离子与有机分子的气相反应。例如,ESI-MS 显示裸露的$[VPO_4]^+$很容易与烷烃反应[31],ESI-MS 数据能鉴别出催化反应中存在的一些含金属的中间体,这些结果有助于了解 Wacker 工艺的机理[33]。MS 也被应用于分析 η^6-芳烯钌配合物催化的转移氢化反应,利用解吸 ESI(DESI)测得该反应中间体的寿命在亚毫秒到毫秒的范围内[34]。简单 MS 的局限是,观察到的质谱可能对应于所研究分子的许多可能异构体中的任何一个。现已证明,当用 IR 波长照射样品时通过一个间接方法跟踪 H_2 的蒸发,有可能获得隐藏在一簇惰性分子例如 H_2 中的气相金属有机化合物的红外谱图;在合适频率的照射下,发生吸收,样品被加热,分子团簇失去 H_2。IR 数据有助于区分可能的异构体[35]。

286

10.12.2 单分子成像

到目前为止,所讨论的方法均是针对分子整体进行的平均化检测——如果单个分子之间的行为差异很大会如何?例如,假定我们希望确定一个给定催化剂在任一时间点活性成分的含量。所有分子都是有活性的吗?还是活性仅仅是由含量很小的分子所引起的?单分子荧光显微镜(Single-Molecular Fluoresence Microscopy, SMFM)可能可以告诉我们答案,因为它可以在单分子水平检测[36]。现在,高分辨 AFM 显微镜的分辨率可以实现显示分子的细节结构,已有相关例子被报道[37]。

10.12.3 结果的解析

在解析物理数据时必须小心谨慎,因为大自然有一千种方式误导你。一个验证结论的方法是,看看是否存在任何合并发生的事件能造成这一假象。设计好的控制试验,验证数据是否存在其他可能的解释是十分关键的。

- NMR 对于反磁性配合物的研究用处很大。
- IR 光谱和晶体衍射也可应用于顺磁性配合物。
- 计算所得信息在理解金属有机化合物结构和反应性方面起着关键性的作用。

287

参 考 文 献

1. G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, and R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1999; D. F. Shriver, *The Handling of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
2. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, 1987.
3. (a) P. J. Hore, J. A. Jones, and S. Wimperis, *NMR, the Toolkit*, Oxford University Press, New York, 2000, is a good nonmathematical introduction. (b) G. N. Lamar, W. D. Horrocks, and R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic, New York, 1973; (c) M. Gielen, R. Willem, and B. Wrackmeyer, *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Wiley, New York, 1996. (d) R. A. Scott and C. M. Lukehart (eds.), *Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
4. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, and K. I. Goldberg, *Organometallics*, **29**, 2176, 2010.
5. P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, and H. -J. Himmel, *Inorg. Chem.*, **50**, 1942, 2011.
6. P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
7. P. Meakin, J. P. Jesson, and C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3240, 1972.
8. R. L. Jarek, R. J. Flesher, and S. K. Shin, *J. Chem. Ed.*, **74**, 978, 1997.
9. L. T. Kuhn and J. Bargon, *NMR Methods Catal.*, **276**, 25, 2007.
10. R. Sharma and L. -S Bouchard, *Scientific Reports*, **2**, Article 277, 2012.
11. R. W. Adams, J. A. Aguilar, K. D. Atkinson, M. J. Cowley, P. I. P. Elliott, S. B. Duckett, G. G. R. Green, I. G. Khazal, J. López-Serrano, and D. C. Williamson, *Science*, **323**, 1708, 2009.
12. H. Günzler, *IR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
13. D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
14. M. F. C. Ladd, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Kluwer, New York, 2003.
15. W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6337, 1999.
16. T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, K. G. Caulton, H. Gerard, and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3242, 1999.
17. G. Parkin, *Chem. Rev.*, **93**, 887, 1993.

18. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley NewYork, 2000.
19. Q. Zhao, T. D. Harris, and T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8293, 2011.
20. (a) M. Fourmigué, *Accts. Chem. Res.*, **37**, 179, 2004; (b) D. Serra, M. C. Correia, and L. McElwee-White, *Organometallics*, **30**, 5568, 2011.
21. D. Menglet, A. M. Bond, K. Coutinho, R. S. Dickson, G. G. Lazarev, S. A. Olsen, and J. R. Pilbrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2087, 1998.
22. M. E. Smith and R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **118**, 11119, 1996.
23. T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. -H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
24. F. Weinhold and C. R. Landis, *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Wiley New York, 2012.
25. N. L. Allinger, *Molecular Structure: Understanding Steric and Electronic Effects from Molecular Mechanics*, Wiley, Hoboken, NJ, 2010.
26. C. N. Rowley and T. K. Woo, *Organometallics*, **30**, 2071, 2011.
27. A. Pavlova and E. J. Meijer, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 3492, 2012. A. Comas-Vives, A. Stirling, A. Lledos, and G. Ujaque, *Chem. Eur. J.*, **16**, 8738, 2010.
28. E. M. Simmons and J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3066, 2012.
29. J. -Y. Shao, J. Yao, and Y. -W. Zhong, *Organometallics*, **31**, 4302, 2012.
30. A. T. Lubben, J. S. McIndoe, and A. S. Weller, *Organometallics*, **27**, 3303, 2008.
31. N. Dietl, T. Wende, K. Chen, L. Jiang, M. Schlangen, X. Zhang, K. R. Asmis, and H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3711, 2013.
32. M. T. Rodgers and P. B. Armentrout, *Mass Spectr. Rev.*, **19**, 215, 2000.
33. D. Harakat, J. Muzart, and J. Le Bras, *RSC Advances*, **2**, 3094, 2012.
34. R. H. Perry, K. R. Brownell, K. Chingin, T. J. Cahill, R. M. Waymouth, and R. N. Zare, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **109**, 2246, 2012.
35. E. Garand, J. A. Fournier, M. Z. Kamrath, N. D. Schley, R. H. Crabtree, and M. A. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10109, 2012.
36. (a) N. M. Esfandiari, Y. Wang, J. Y. Bass, and S. A. Blum, *Inorg. Chem.*, **50**, 9201, 2011; (b) T. Cordes and S. A. Blum, *Nature Chem*, **5**, 993, 2013.
37. D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y. -C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H. -Z. Tsai, A. Rubio, M. F. Crommie, and F. R. Fischer, *Science*, **340**, 1434, 2013.

288

思 考 题①

10.1 大致画出(i) *cis* -和(ii) *trans* - $OsH_2(PMe_3)_4$的^1H NMR 谱图。通过观察这些配合物其中一个经同位素标记后的谱图，怎样确定反式^2J(H，H)偶合常数？

10.2 *trans* - $OsH_2(PMe_3)_4$与 HBF_4反应得到$[OsH_3(PMe_3)_4]^+$。该物种具有怎样的结

① 译者注：问题 **10.3** 中 Indenyl＝茚基；**10.4** 中，benzene＝苯；**10.9** 中，acetate＝乙酸根，$CH_3CO(O)$；**10.10** 中，2 - methylpyridine＝2 -甲基吡啶。

构？如何根据^{1}H NMR确定该物种实际上采取了哪种结构？

289

10.3 $(Indenyl)_2W(CO)_2$形式上是一个20e物种。它如何才能获得一个更合理的18e构型？如何利用^{13}C NMR谱来验证你的设想？

10.4 对于一个给定的反磁性配合物，如何区分它是[(η^6-benzene)ML_n]还是[(η^4-benzene)ML_n]？

10.5 一个二氢化物中两个化学不等价的氢配体H_a和H_b，在50℃时分别在-5δ和-10δ显示共振信号，并且存在交换，在500 MHz磁场中每个共振信号的初始变宽为10 Hz，请问交换速率是多少？

10.6 方法(a)～(e)中的哪一个适合解决问题(1)～(6)？(a) X-射线晶体衍射，(b) ^{1}H NMR谱，(c) ^{31}P NMR谱，(d) IR光谱，(e) 偶极矩测定：(1) 表征一个环金属化的$Ph_2PC_6H_4$配合物；(2) 表征一个分子氢配合物；(3) 表征一个CO_2配合物；(4) 确定$M(CO)_2(dppe)_2$的立体化学；(5) 比较$LNi(CO)_3$中一系列配体L的相对给电子能力大小；(6) 确定一个给定的配合物$NiCl_2L_2$在溶液中是平面正方形还是四面体几何构型。你怎样解释这些数据？如果你选择了多于一种方法，请指出先用到哪一种方法？

10.7 $IrCl(CO)_2(PMe_3)_2$在CO区域显示两个溶液IR吸收带，其I_{sym}/I_{asym}为0.33。请问该配合物在溶液中优先采取何种几何构型？

10.8 为什么在IR谱图中，桥联羰基的CO伸缩振动频率比端基羰基的更低？对于μ^3-CO，你认为会如何？

10.9 根据分析和NMR测试结果判断，一个配合物具有表观分子式[$IrHCl(CO)(acetate)(PR_3)_2$]，那么在溶液中它如何能具有(a) 一个$\kappa^1$-acetate，(b) 一个$\kappa^2$-acatate？对于每一个建议的结构，说明可以用什么表征方法进行验证。

10.10 在[$Ir(cod)(PMe_2Ph)$(2-methylpyridine)]$^+$的^{1}H NMR谱中，PMe_2Ph基团显示一对双峰，请解释(不存在与金属的偶合，Ir不是$I=1/2$的核)。

10.11 只能用拉曼光谱获得水溶液中的振动光谱，而IR不能。你认为这是为什么？

第 11 章
M—L 多重键

现在我们来详细研究一下金属与 C、N 和 O 形成多重键的化合物，特别是卡宾和卡拜配合物，$L_nM=CR_2$ 和 $L_nM\equiv CR$，其结构中至少在形式上含有 M=C 和 M≡C 多重键。

11.1 卡宾

自由卡宾如 CH_2 有两种自旋状态，单线态（↓↑）和三线态（↑↑），两者是具有不同反应活性和结构的自旋异构体[1]。在单线态卡宾中，电子配对形成 sp^2 孤对电子，而三线态卡宾的 2 个电子分别占据 sp^2 轨道和 p 轨道，图 11.1(a)。与前面章节讨论的许多配体不同，自由卡宾很少能稳定存在。例如，亚甲基卡宾：CH_2，是一个瞬时中间体，甚至可以与烷烃发生反应。这种热力学和动力学的不稳定性使得卡宾与金属具有非常强的成键作用，不利于卡宾解离。

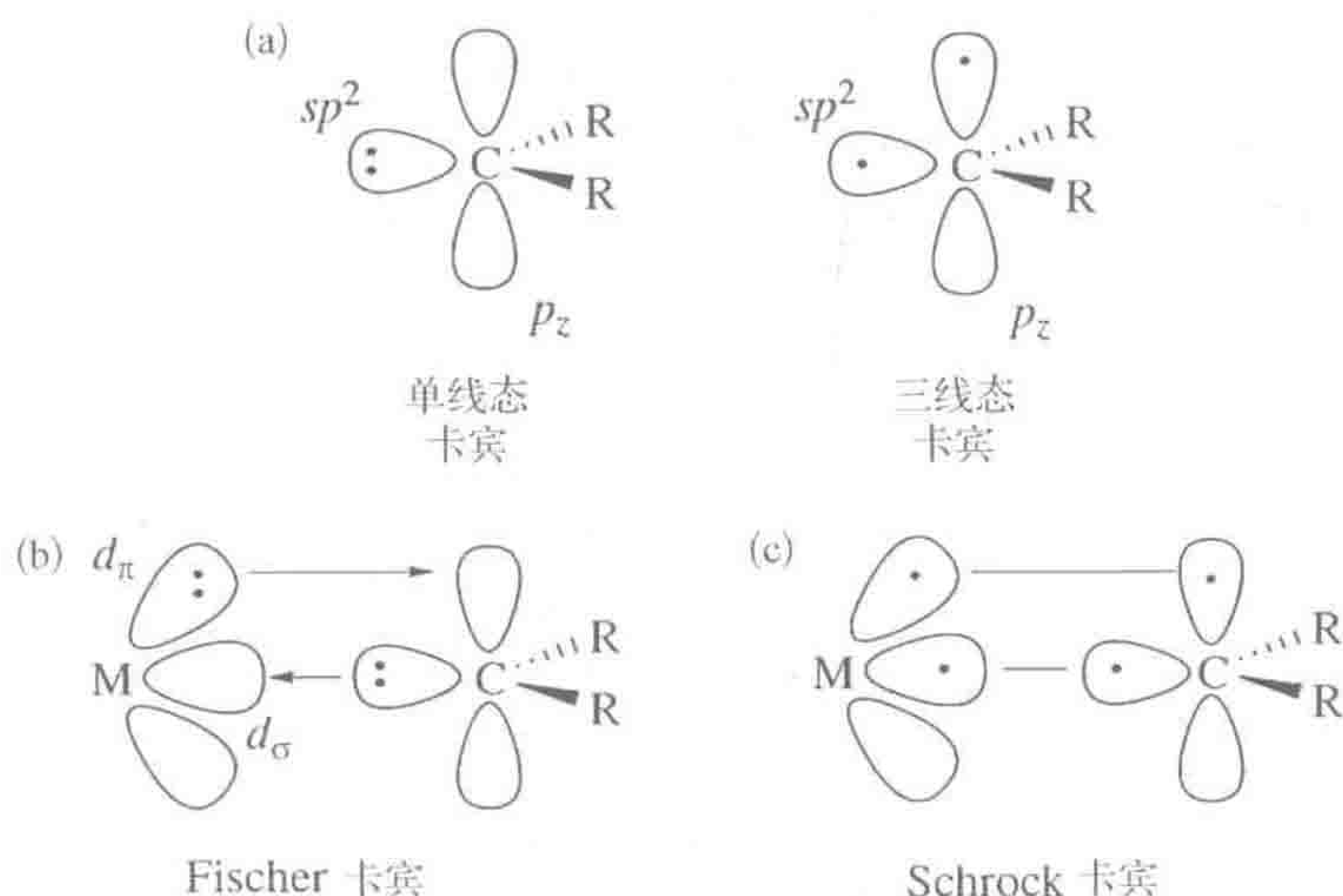


图 11.1 卡宾的单线态和三线态形式(a)可以看成是 Fischer 卡宾配合物(b)和 Schrock 卡宾配合物(c)的母体。Fischer 卡宾中，直接的 C→M 给电子作用占主导，碳倾向于带有部分正电荷。Schrock 卡宾中，形成两个共价键，每个键的极化方向均指向碳原子，使碳带有负电荷

11.1.1 Fischer 卡宾与 Schrock 卡宾

两种主要的配位型卡宾是以它们的发现者命名的：Fischer 卡宾[1]和 Schrock 卡宾[2]。每种都代表了 CR_2 基团与金属成键的一种极限形式，就像金属烯烃配合物中的 Dewar-Chatt(D-C)模型和金属杂环丙烷(MCP)模型。低氧化态、后过渡金属的卡宾 $L_nM{=}CR_2$ 具有 Fischer 卡宾的特点，其金属上具有 π-受电子配体，卡宾碳上连有 π-给电子取代基 R，例如—OMe 或—NMe_2。Fischer 卡宾受到金属较少的反馈作用而具有亲电性，与 D-C 型烯烃配合物相像。作为一个 L 型配体，Fischer 卡宾通过提供单线态卡宾的一对孤对电子而成为 2e 给体。Fischer 卡宾可以被看成金属稳定的单线态卡宾[图 11.1(b)]。三线态卡宾与一个三线态的金属片段结合后得到反磁性的配合物，就像两个三线态 CH_2 基团可以结合得到反磁性的 C_2H_4。

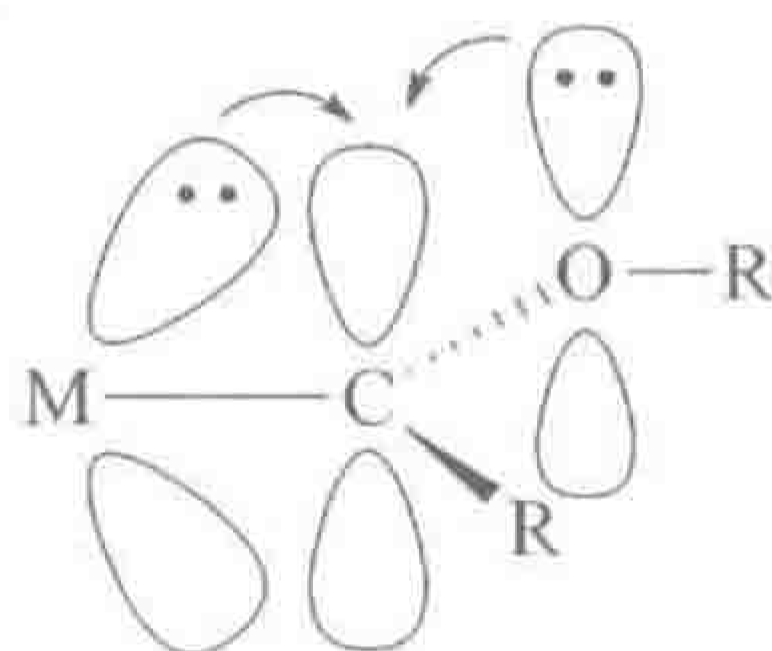
292

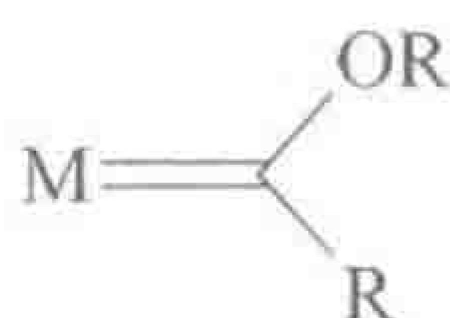
Schrock 卡宾通常存在于高氧化态、前过渡金属、由强供电子配体如 Cp 稳定的配合物中。另外，卡宾碳上通常连有 H 或者烷基取代基，是亲核性的 δ^- 中心。卡宾自身经常被看成 X_2 型配体，形式上由三线态卡宾衍生而来[图 11.1(c)]，与金属键合后使金属氧化态升高 2 个单位。

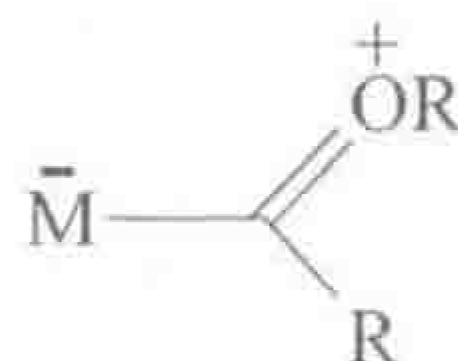
介于两种极限结构之间的中间结构是 $L_nM{=}C(Hal)_2$ 之类的卡宾，这是因为卤配体的 π-给电子能力介于—H 和—OMe 之间；在这种中间状态下，两种模型都不令人满意，我们遇到了另一种不确定的 L/X_2 氧化态。

卡宾碳的反应性是由成键决定的。Fischer 卡宾主要是一类提供孤对电子的 L 型 σ-电子给体，但其卡宾碳上的空 p 轨道也是一个弱的电子受体，能接受来自金属 $M(d_\pi)$ 轨道的 π-反馈[图 11.1(b)]。由于直接的 C→M 给电子作用只得到 M→C 反馈作用的部分补偿，因此形成亲电性卡宾，这对卡宾碳的亲核进攻是有利的。Schrock 卡宾通过三线态 CR_2 部分的 2 个电子与任意具有 2 个未成对电子的金属片段作用形成 M=C 双键[图 11.1(c)]，因而表现为一个 X_2 配体。由于 C 比 M 的电负性强，因此 M—C 键朝向碳极化，形成亲核性的卡宾碳。因此可以对卡宾碳进行亲电进攻。金属氧化态的变化能改变卡宾的类型：例如，$RuCl_2COL_2({=}CF_2)$ 主要表现为 Fischer 卡宾，而 $Ru(CO)_2L_2({=}CF_2)$ 由于具有较高能量的 $M(d_\pi)$ 轨道，反馈增强，是一种边界型的 Schrock 卡宾。

缺电子的 Fischer 卡宾碳接受 π-给电子取代基孤对电子对(用 OR(lp)表示)的 π-给予。结构 **11.1** 描述了 $M(d_\pi)$ 和 OR(lp)轨道如何相互竞争向卡宾碳进行 π-给予。这可以用价键(Valence Bond, VB)理论描述为在结构 **11.2** 和 **11.3** 之间共振。X-射线衍射研究表明 M—C 键较长而 C—O 键较短，因此真实结构更接近 **11.3** 而不是 **11.2**。为了计算电子数，我们将 Fischer 卡宾看成像 CO 一样的 L-型配体。由于结构 **11.3** 的贡献，实际的 M=C 键键级远小于 2。



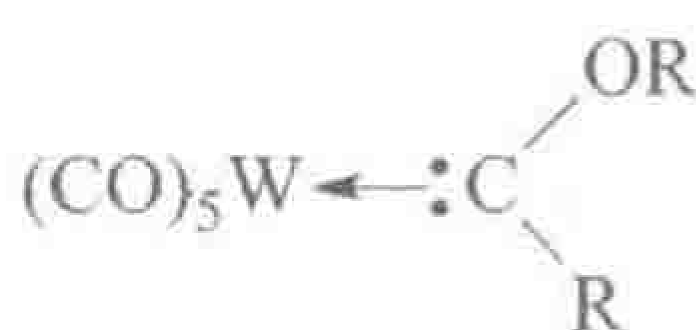


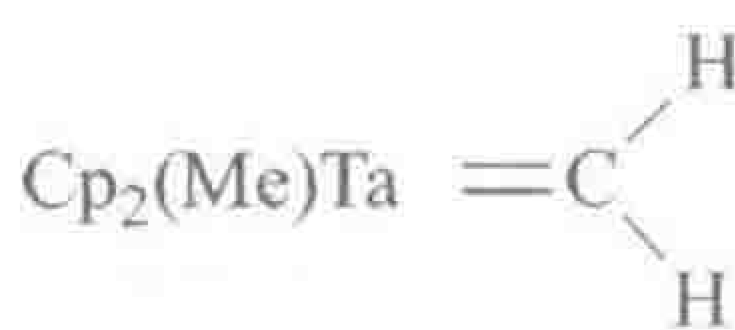


11.1 **11.2** **11.3**

293

结构 **11.4** 和 **11.5** 显示了对于这两类卡宾配合物是如何分配不同形式的氧化态的。与 Fisher(单线态)卡宾键合不会改变金属的氧化态，但作为一个 X_2 型的二基配体，Schrock 卡宾使金属的氧化态升高 2 个单位。计算氧化态时，按照惯例烯烃均被看成 L 配体，但由于历史原因，对卡宾并没有采取相同的方法，而是对两种极端情况区别对待，中间情况可以用其中任一种方法处理。





11.4 W(0), 18e **11.5** Ta(V), 18e

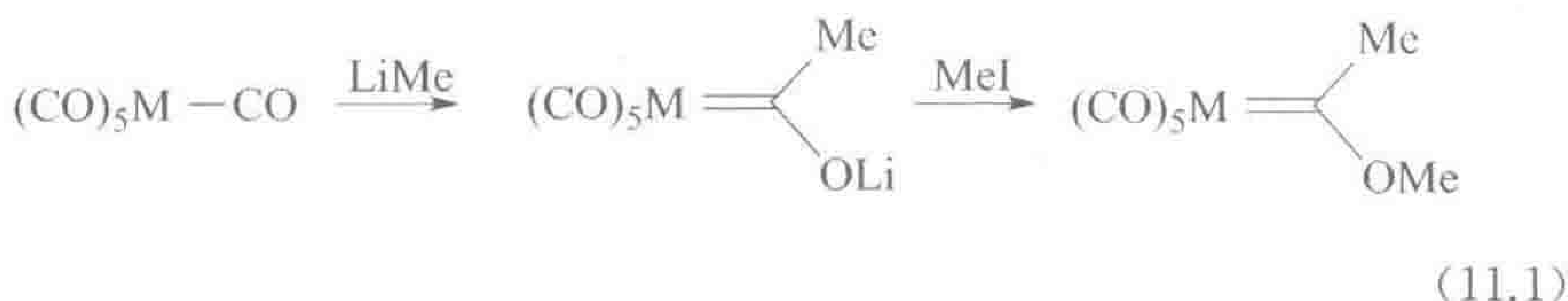
烷亚基(alkylidene)是指带有烷基取代基的卡宾 CR_2，例如，MeCH ═ ML_n 是一个乙亚基配合物。在较早的文献中"烷亚基配合物"有时被用作"Schrock 卡宾"的同义词，因为最早的烷亚基配合物属于 Schrock 型卡宾。然而，现在已知存在亲电的 Fischer 烷亚基以及亲核的 Schrock 烷亚基，因此应对这些术语加以区分。例如，$[Cp_2W(═CH_2)Me]^+$ 和 $Cp_2Ta(═CH_2)Me$ 是等电子的，但前者的卡宾碳是亲电性的(Fisher 卡宾)，而后者的是亲核性的(Schrock 卡宾)[1]；钨配合物上的净正电荷稳定了金属 $M(d_\pi)$ 轨道，导致非常弱的反馈作用。带有芳基取代基的 Schrock 卡宾如[$Cp^*(Me_3P)(ArN)Nb$ ═ CHPh][2]，不能被称作烷亚基配合物。卡宾碳上连有吸电子取代基的很少的第三类卡宾配体，既不属于 Fischer 卡宾，也不属于 Schrock 卡宾，目前在金属催化 C—H 键功能化相关的天然产物合成方面开始受到关注，反应中通过与前体反应，释放出卡宾，例如 $N_2CH(COOMe)$ 是：CH(COOMe)的前体[3]。

11.1.2 Fischer 卡宾

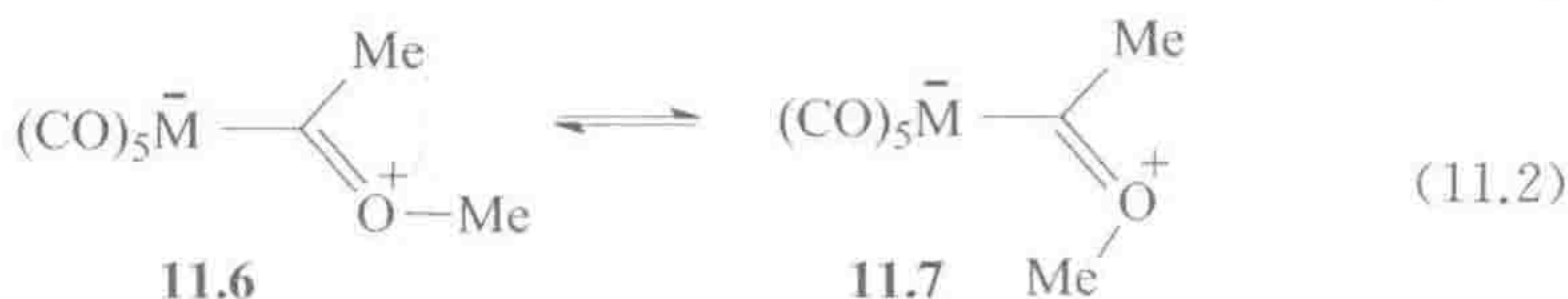
1964 年，采用 RLi 和 MeI 先后与钼或者钨羰基配合物反应(式 11.1)，Fischer 合成获得第一个得到确认的卡宾配合物。在 Fischer 卡宾的成键图中，甲氧基取代基通过氧原子的一对孤对电子的 π-给电子作用稳定卡宾碳原子的空 p 轨道。共振式 **11.3** 可能在杂原子稳定的 Fischer 卡宾中占主导作

用。C—OR 键具有多重键的性质,导致在 NMR 中经常观察到旋转受限的情况,并造成 M—C 键键级降低,往往更接近于 1 而不是 2。结构 **11.3** 中的 C—OR 多重键意味着存在顺反异构现象:异构体 **11.6** 和 **11.7** 确实存在,但两者在室温条件下迅速转化(式 11.2),^{1}H NMR 显示只有低于 −40℃时才会发生去融合(decoalescence)。另一种重要的 Fischer 卡宾是氮杂环卡宾或者 NHC,如结构 **11.8** 所示,详细讨论见 4.3 节和 11.4 节。

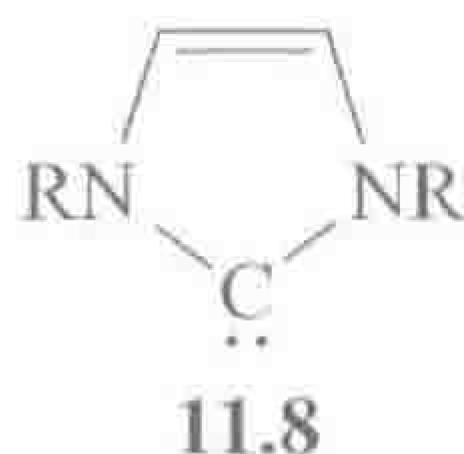
294



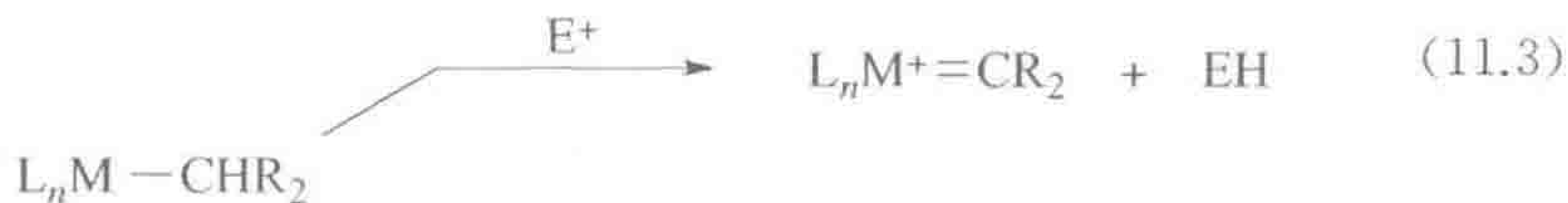
(11.1)



(11.2)



(1) Fischer 卡宾的制备 主要合成路线见反应式 11.1～式 11.5。在式 11.1 中,我们看到对乙酰基轮流进行亲核和亲电进攻。式 11.3 和式 11.4 对比了利用亲电试剂(如 Ph_3C^+)攫取一个 H^-(式 11.3)得到 Fischer 卡宾和利用碱(如 $Me_3P{=}CH_2$)攫取一个 H^+(式 11.4)得到 Schrock 卡宾,两种情况下均攫取了烷基的 α C—H。在式 11.5 中,一个经典的卡宾前体将 CH_2 转移到金属上。在式 11.4 和式 11.5 中,L_nM 片段在反应过程中必须能接受一对额外的电子,因此起始反应物的电子数一定要小于 18 或者能够失去一个配体。



(11.3)



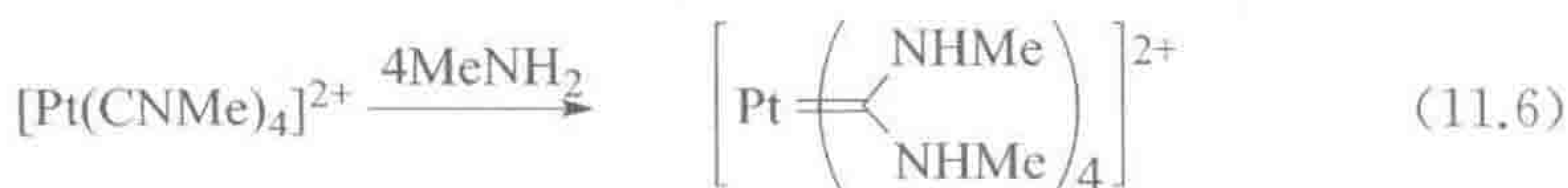
(11.4)



$$L_nM + CH_2N_2 \longrightarrow L_nM = CH_2 + N_2 \qquad (11.5)$$

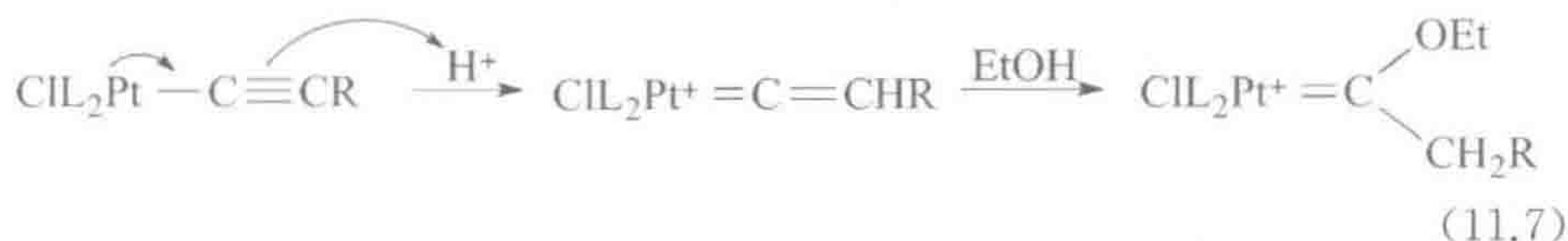
由于异腈配合物比羰基配合物更易于受到亲核进攻,故能得到大量双杂原子稳定的卡宾配合物[4]。

295



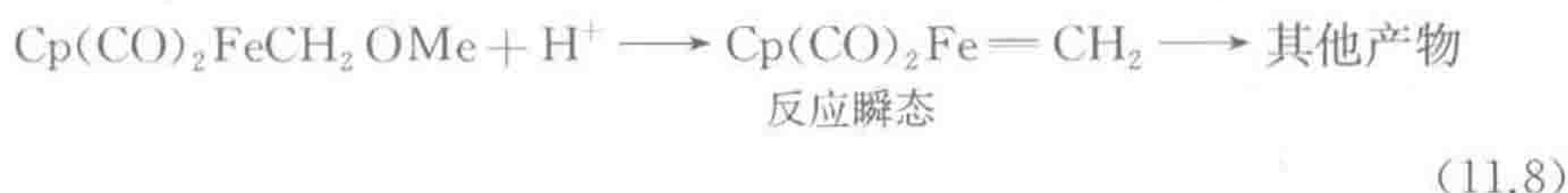
(11.6)

受当时检测方法的限制，Chugaev[5] 于 1915 年发现的卡宾配合物(式 11.6)未能得到结构确认。乙炔基配合物 $L_nM—C≡CR$ 经共振式 $L_nM^+=C=C^-—R$ 成为非常好的碱，能与酸化的醇反应，通过醇对亚乙烯基阳离子中间体的亲核进攻生成卡宾配合物(式 11.7)。这种情况下，发生进攻的顺序与式11.1所示的顺序(先 Nu^-，后 E^+)相反。



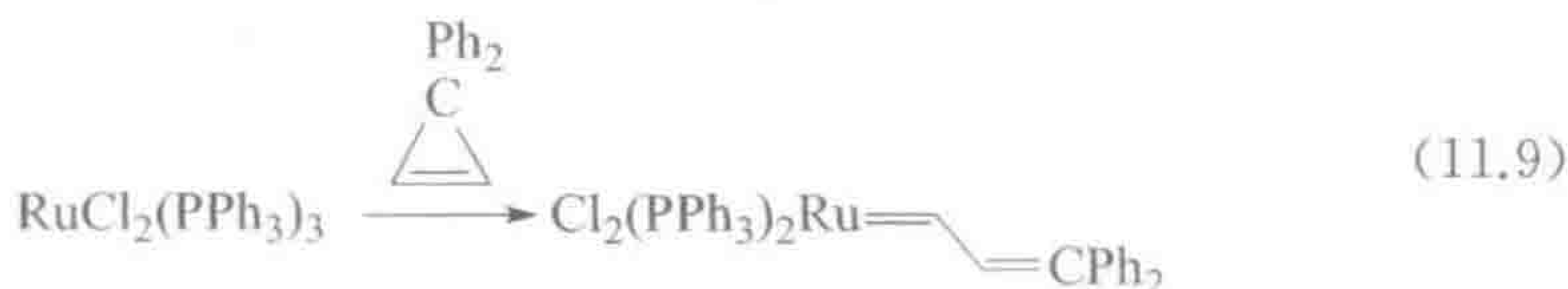
(11.7)

式 11.8 列出了烷基配合物(式 11.3)的亲电攫取反应。



(11.8)

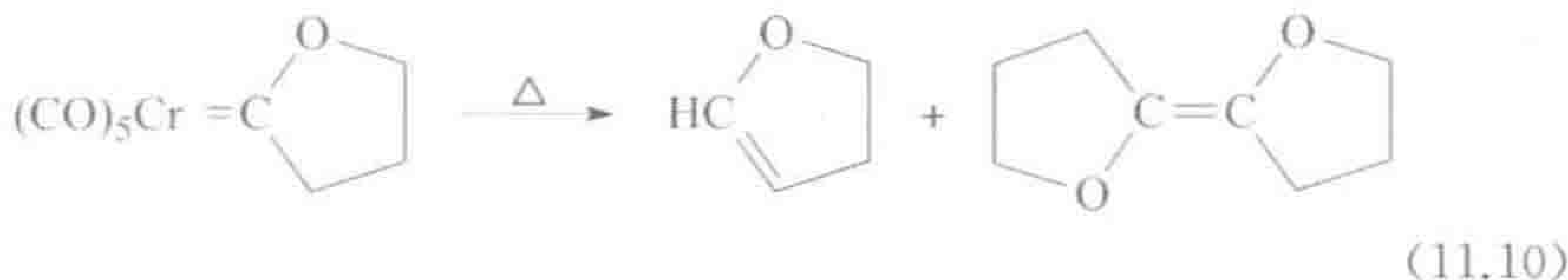
卡宾配合物有时可以从有机卡宾前体如重氮化合物制备，从 1,1-二苯基环丙烯制备(式 11.9)[6]，或者由炔基化合物的重排反应制备，如式 11.7 中的第一步生成亚乙烯基配合物。NHC(**11.8**)的合成已在 4.3 节讨论。



(11.9)

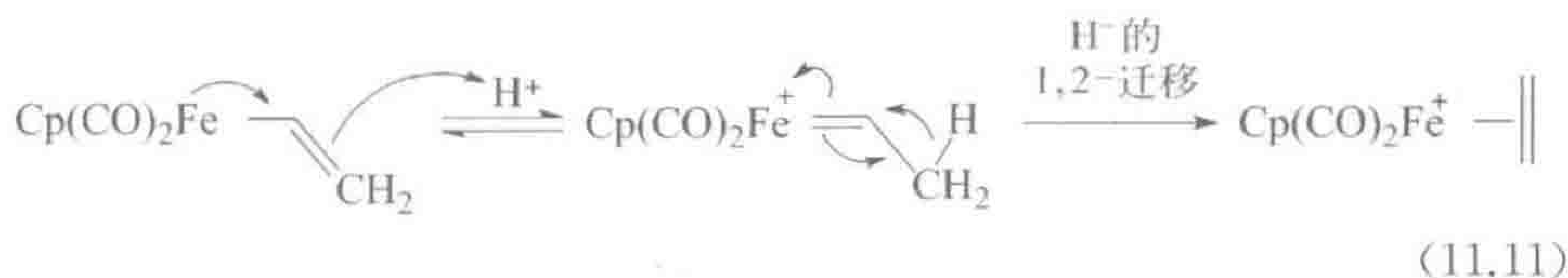
(2) 波谱 ^{13}C NMR 对于检测卡宾配合物非常有用，由于卡宾碳受到显著的屏蔽，相对于 TMS 在低场(200～400)ppm 处发生共振。M=C—H 在 ^{1}H NMR 的+10～+20δ 内显示一个共振信号。

(3) Fischer 卡宾的反应 卡宾配合物的热分解通常生成一种或者所有两种可能的烯烃：一种经氢化物的 1,2-迁移生成的，另一种是通过卡宾的二聚生成(式 11.10)。两种反应路径都不经由自由有机卡宾进行，因为反应中没有检测到环丁酮，而已知环丁酮可通过自由卡宾的重排生成。 296



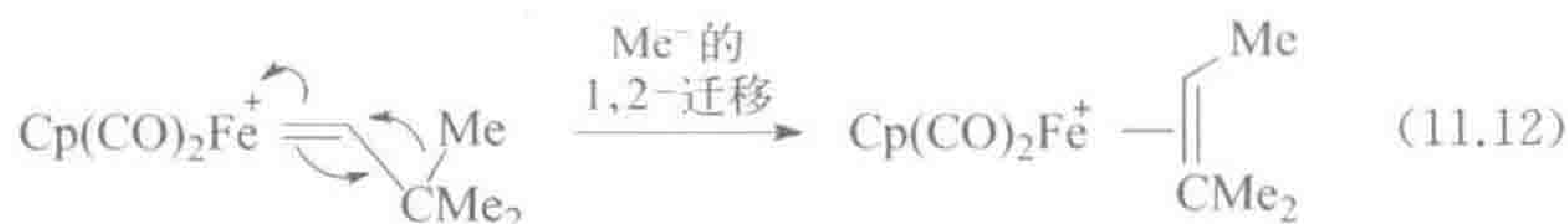
(11.10)

没有杂原子取代的 Fischer 卡宾非常活泼。对烯基配合物[7]质子化能得到这种类型的卡宾。



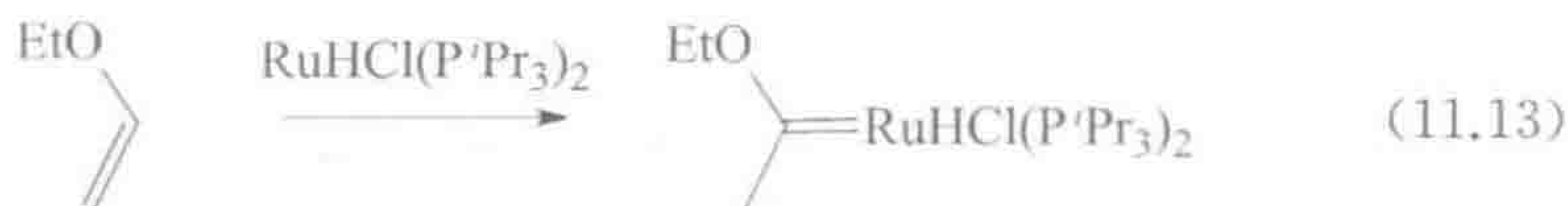
(11.11)

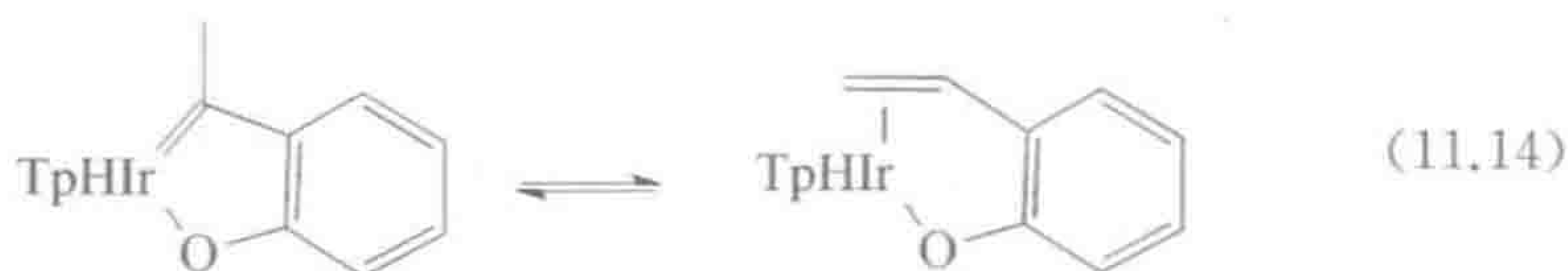
乙亚基中间体容易发生 β－H 的 1,2－迁移，生成热力学更稳定的烯烃配合物。甚至没有 β－H 的卡宾配合物也可能不稳定：$[Cp(CO)_2Fe{=}CH{-}CMe_3]^+$ 和 $[Cp(CO)_2Fe{=}CH{-}CMe_2Ph]^+$ 两者能分别通过甲基或苯基阴离子 1,2－迁移至缺电子的卡宾碳上而发生重排(式 11.12)。该反应类似于碳正离子的 Wagner-Meerwein 重排，因卡宾碳具有缺电子性，可以被看成金属稳定的碳正离子，使得该反应能很快进行。



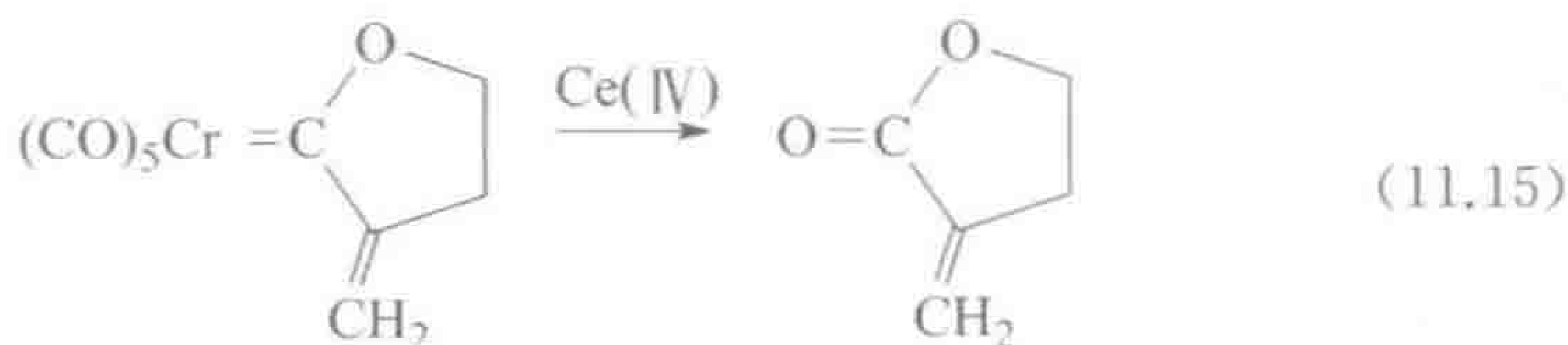
然而 $[Cp(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)Fe{=}CH{-}CMe_3]^+$ 并不发生重排，可能是因为被碱性更强的膦配体取代后，铁对卡宾的反馈作用增强，降低了卡宾碳的缺电性。

当生成的卡宾配合物足够稳定时，烯烃配合物甚至能重排生成相应的卡宾，即式 11.12 的逆反应，如式 11.13 所示。式 11.14 中烯烃配合物和卡宾配合物处于平衡状态[8]。

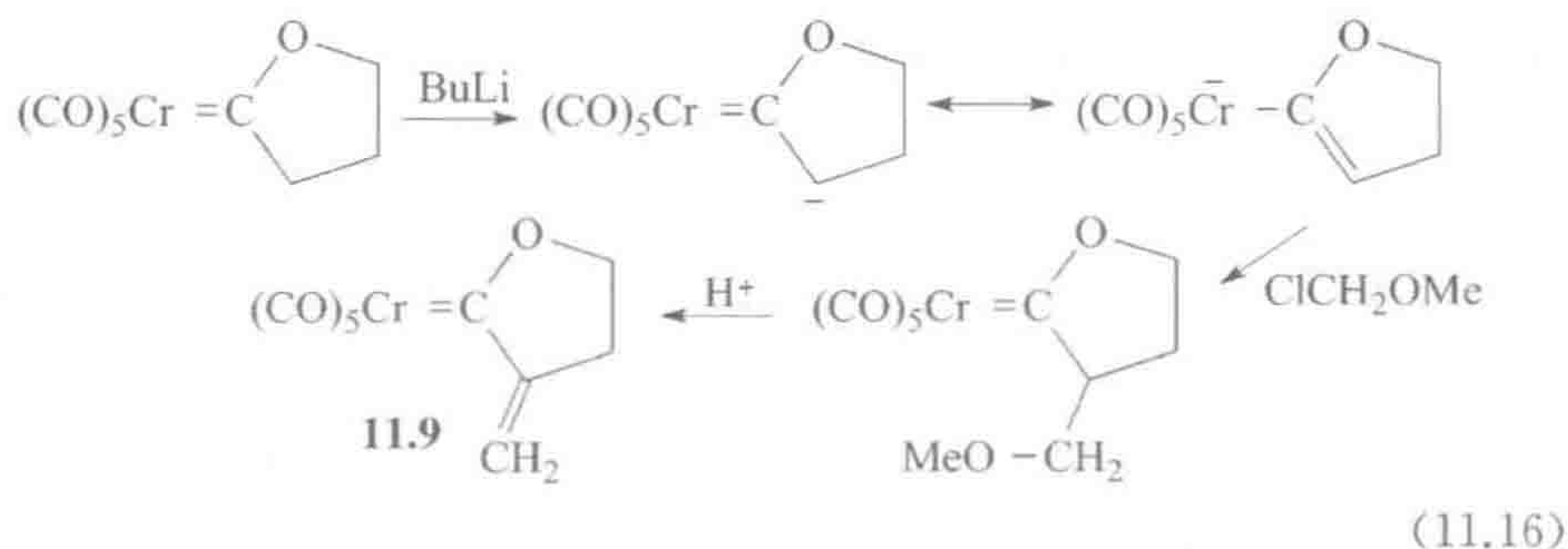




氧化剂如 Ce(Ⅳ)盐、吡啶 *N*－氧化物，或者 DMSO，甚至空气均能使卡宾配体发生氧化裂解[9]。所得产物一般是与起始卡宾相对应的酮。该反应可以用于表征初始的卡宾(例如式 11.15)：

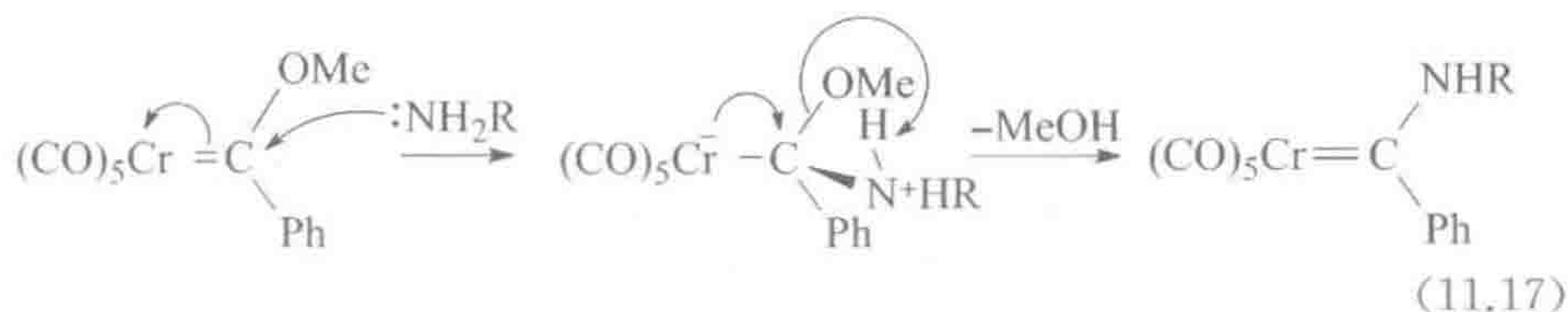


结构 **11.9** 的合成阐明了 Fischer 卡宾另一种有用的反应，即通过碱(如有机锂试剂)攫取金属 β 位的 H。如式 11.16 所示，产生的负电荷能离域到金属上从而得到稳定。如式所示，该阴离子能被碳亲电试剂烷基化。



(11.16)

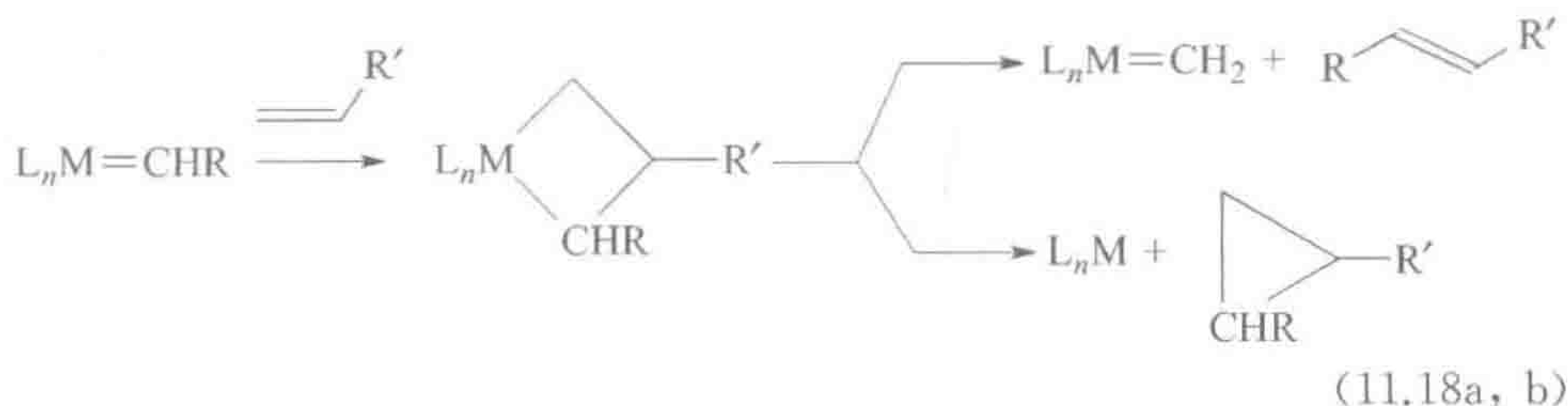
如式11.17所示,Fischer卡宾易在卡宾碳上受到亲核进攻[10]。胺对其进攻能得到所示的内盐中间体,或者通过失去甲醇产生相应的氨基卡宾。如果我们假想用氧原子代替$(CO)_5Cr$,就可以发现该反应与酯发生胺化得到酰胺之间的关系。



(11.17)

298

烯烃对卡宾配合物加成可以得到金属环状化合物,它们可以分解得到卡宾和烯烃(式11.18a),或者发生还原消除得到环丙烷(式11.18b)。式11.18a是烯烃复分解反应的关键步骤(12.1节)[6]。



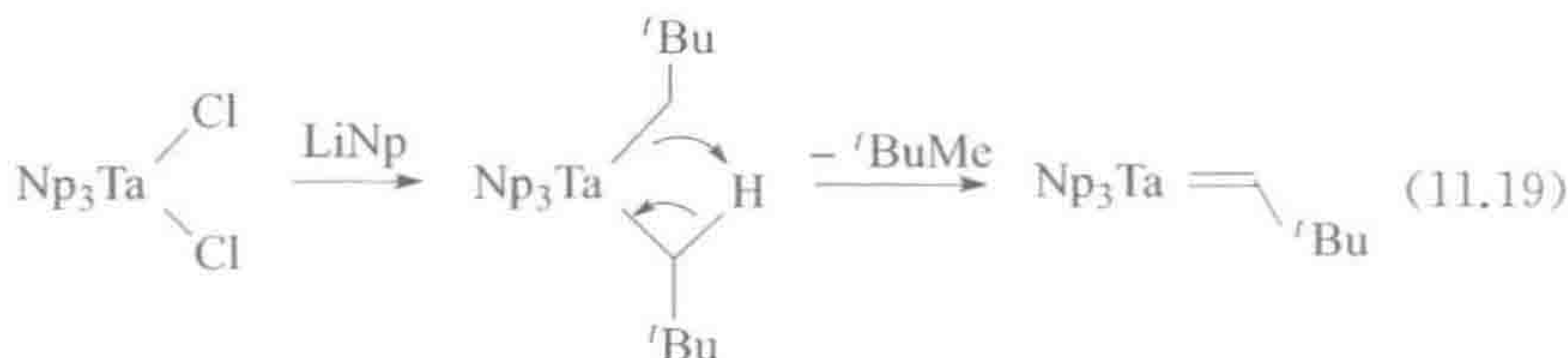
(11.18a, b)

11.1.3 Schrock卡宾

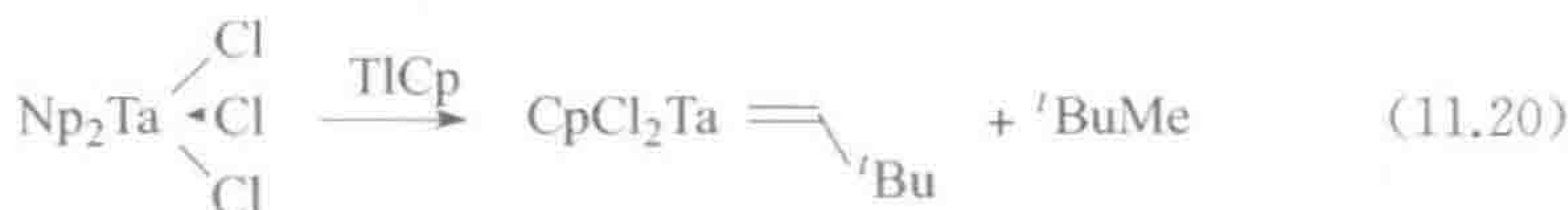
高价金属特别是前过渡金属的烷基配合物,能通过攫取其α-碳上的H形成亲核性的Schrock卡宾。第一个高氧化态卡宾是在试图用$TaNp_3Cl_2$与LiNp反应合成$TaNp_5$($Np=CH_2CMe_3$或新戊基)的过程中意外得到的①。事实上,反应的产物是$Np_3Ta=CH(^tBu)$(式11.19)。该反应甚至可能经由$TaNp_5$,通过一个Np配体攫取另一个的α-H——也许是抓氢作用——释放出一分子新戊烷。当$R=Me_3SiCH_2$时,由于与硅之间的键长较长而导致位阻

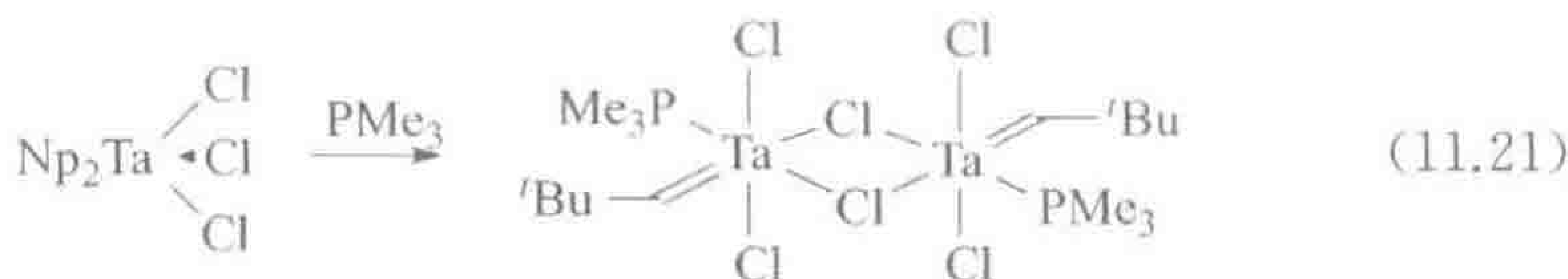
① 有趣的是,当Wittig发现$Ph_3=CH_2$时,他正在试图合成Ph_3PMe_2。

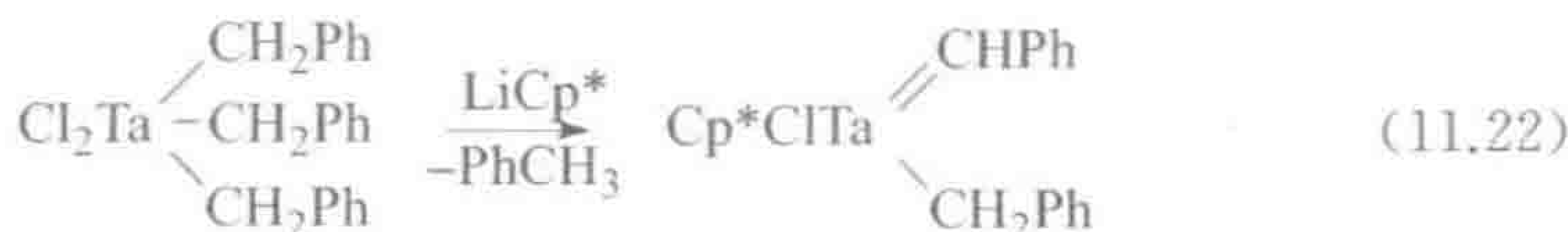
较小，能在−80℃时分离得到 TaR_5。

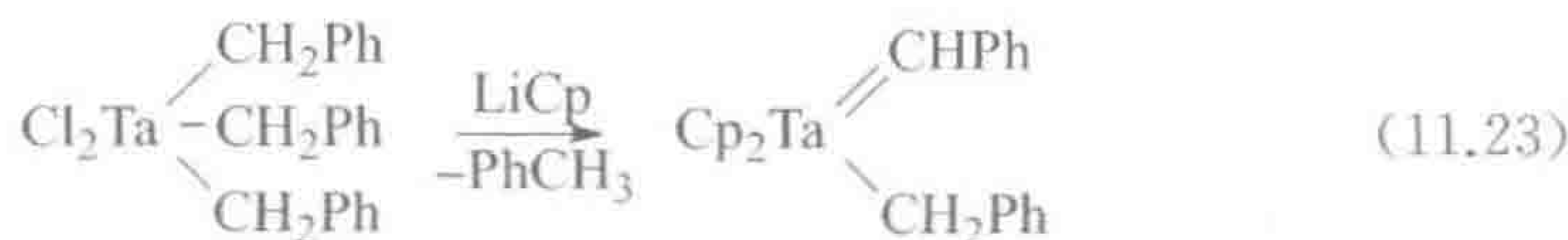


发生 α-消除的一个条件就是分子结构要拥挤。例如，将 Np_2TaCl_3 中的一个卤配体用 Cp 取代，就足以导致发生 α-消除(式 11.20)，加入 PMe_3时也是如此(式 11.21)[2]。相应的苄基化合物，则需要一个位阻更大的五甲基环戊二烯基配体 Cp*(式 11.22)，或者两个没有取代的 Cp 基团才能发生这一反应(式 11.23)。

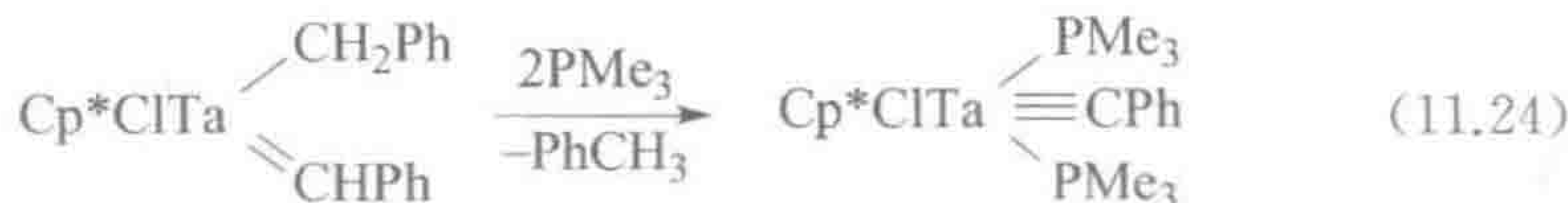








两个 PMe_3配体的引入足以使苄亚基(benzylidene)配合物发生 α-H 攫取反应，生成苄次基(benzylidyne)配合物①(式 11.24)。



甲基对空间的需求很小，在相同条件下不发生 α-消除反应(式 11.25)。甲亚基配合物的合成需要用强碱对甲基配合物进行脱质子。甲基配合物的净正电荷可以活化甲基配体从而使反应发生。式 11.26 显示了如何通过亲电攫

① 译者注：根据国内新修订的有机化合物命名法(征求意见稿)，后缀“-ylidene”和“ylidyne”分别命名为“亚基”和“次基”。

取 Me^- 来实现这种活化。如果是低价后过渡金属的配合物，Ph_3C^+ 也许能攫取 H^- 而得到 Fischer 甲亚基配合物。



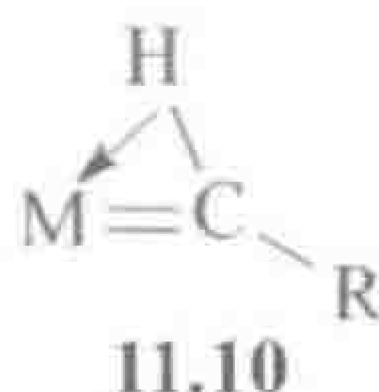
$$TaMe_3Cl_2 \xrightarrow{LiCp} CpTaMe_3Cl \xrightarrow{LiCp} Cp_2TaMe_3 \quad (11.25)$$



$$Cp_2TaMe_3 \xrightarrow{Ph_3C^+} CpTaMe_2^+ \xrightarrow{碱} Cp_2Ta(=CH_2)Me \quad (11.26)$$

(1) 结构和波谱　前过渡金属的配合物很少具有 18e 构型，如 $TaMe_3Cl_2$ 很明显是 10e 的。这对于高氧化态金属特别是前过渡金属的配合物而言并不罕见，因为它们的 d 轨道不如低氧化态时的或后过渡金属的 d 轨道稳定（第15章）。卤配体拥有孤对电子，能向金属的空 d_π 轨道 π-给予电子，而烷基的 C—H 键则可能成为抓氢键。确实如此，电子数小于 18e 的 Schrock 卡宾配合物通常都存在抓氢 C—H 键。这种情况下，卡宾碳上的氢原子朝向金属弯曲，M═C 键长变短，而 C—H 键变长(**11.10**)。与此相反，在后过渡金属的配合物中金属 d_π 轨道通常是充满的，配合物经常具有 18e 构型，故不存在抓氢键作用。

300



11.10

抓氢键作用使 C—*H*—M 的氢化学位移向高场移动，^1J(C, H)偶合常数减小，同时红外谱图中的 ν(C—H)振动频率也降低。在 18e 卡宾配合物中，卡宾碳上的氢没有与金属形成抓氢键作用，其共振信号通常出现在 δ 12 ppm 处，偶合常数 ^1J(C, H)为 105～130 Hz；在电子数少于 18e 的配合物中，如果 C—H 键向金属配位，被抓的氢的共振信号能向高场移至−2 ppm 处，偶合常数 ^1J(C, H)为 75～100 Hz。同时红外谱图中的 ν(C—H)吸收表明 C—H 键变弱，例如 $CpTa\{CH(^tBu)\}Cl_2$ 的 ν(C—H) = 2 510 cm^{-1}。晶体结构显示 M═C—R 键角能打开至 175°，而 M═C—H 键角则能降低至 78°。在所有情况下 M═C 双键的键长总是较短的（比 M—C 单键至少短 0.02 nm），但在电子数小于 18e 的配合物中其 M═C 双键甚至更短。端氧烷亚基配合物 $Cl_2(PEt_3)_2W(=O)(=CHMe_3)$ 中烷亚基的扭曲程度要小得多，可能是因为氧的孤对电子碱性更强，与 C—H 键的成键电子对相比，更容易与金属作用。

违反空间位阻的构象通常意味着电子因素在起作用。例如，在中子衍射确定的 $Cp_2Ta(CH_2)Me$ 的结构中，CH_2 与分子镜面接近垂直，与基于位阻效应所预测的处于分子镜面上的构型相反。实验结构最终被采纳，因为该结构允许 CH_2 基团的满填 p_z 轨道与金属位于分子镜面的一个空轨道相互作用（见5.4节），使得 CH_2 这一违反空间位阻的面外取向得以稳固（图11.2）。较大的、与 CH_2 具有相同取向的 CHR 烷亚基，导致两个 Cp 基团在 25℃时不等价，但

301

随着温度的升高流变性使这两个基团变得等价。由于流变过程是绕着 M═CHR 键旋转的，因此在过渡态中烷亚基必须处于镜面上，与金属之间没有 π-相互作用。从这些数据推导出 $\Delta G^{\neq}$ 为 25 kcal/mol，由此可大致估算 Ta═C π-键的强度。

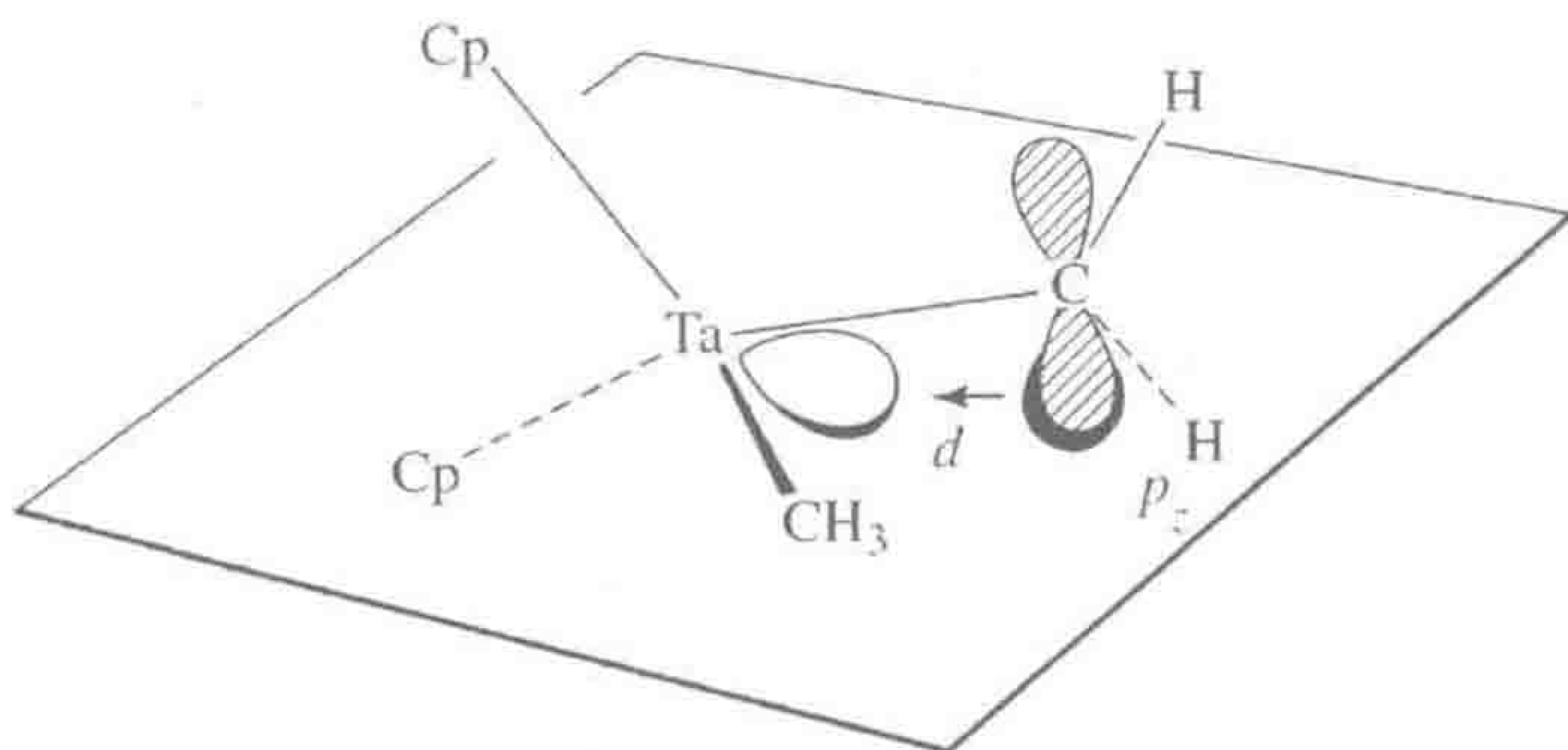
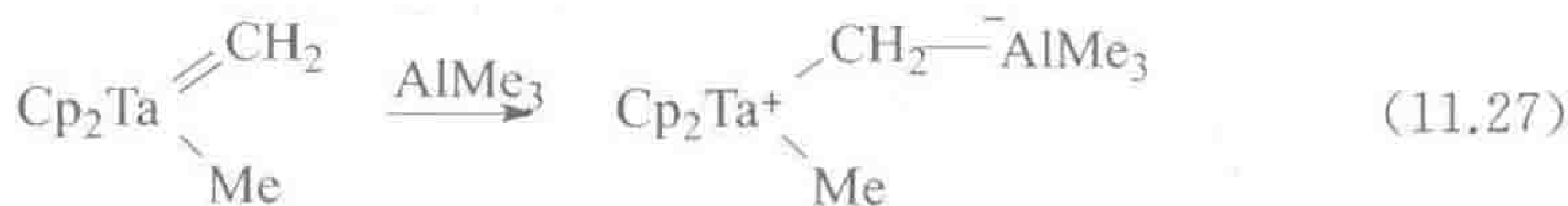
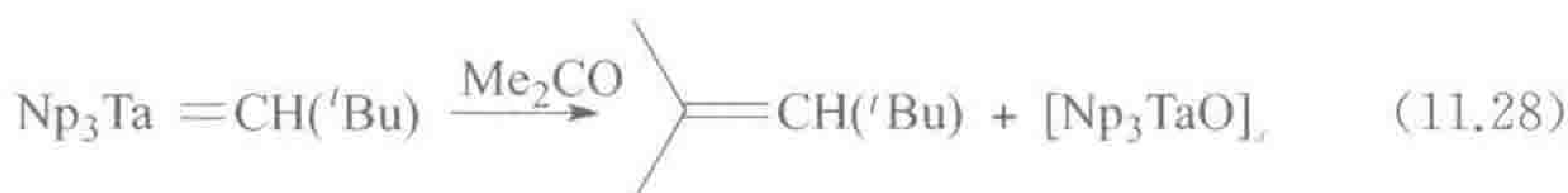


图 11.2 $Cp_2Ta(CH_2)Me$ 中甲亚基的取向与由立体效应所预测的相反，是由 C(p_z)和位于所示平面的一个金属 d 轨道重叠这一电子因素所控制的。依据$(CH_2)^-$模型填充轨道

(2) 反应 Schrock 卡宾的反应显示了它们的亲核性。例如，它们与 Lewis 酸 $AlMe_3$形成加合物(式 11.27)，还可以像 Wittig 试剂($Ph_3P═CH_2$)一样与酮反应(式 11.28)。



(11.27)



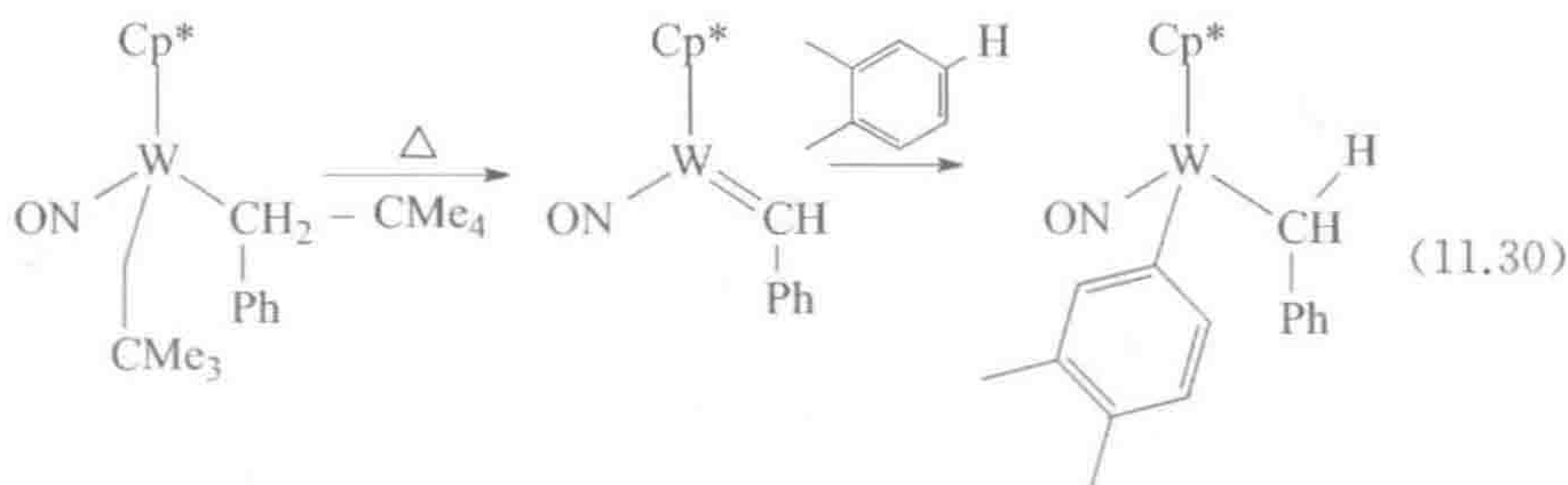
(11.28)

卡宾与烯烃反应生成金属杂环烷，随后可以以几种方式发生反应：通过其逆反应生成烯烃和卡宾(式 11.18a)，通过还原消除得到环丙烷(式 11.18b)，或者通过 β-消除得到金属烯丙基氢化物。第一条路线最为重要。每当 RCH═ML_n 配合物遇到外部的烯烃时，它自身能与烯烃交换烷亚基(RCH═)。最终结果是烷亚基在所有存在的烯烃之间发生催化交换。这一烯烃复分解反应[6](式 11.29)已在有机和高分子化学领域取得了非常广泛的应用，将在 12.1 节和 14.2 节中进一步详细说明。



(11.29)

当 X 是 C、N 和 O 时，M═C 多重键也可以与 X—H 发生加成反应，得到 X—M—C—H 单元，如式 11.30 所示。

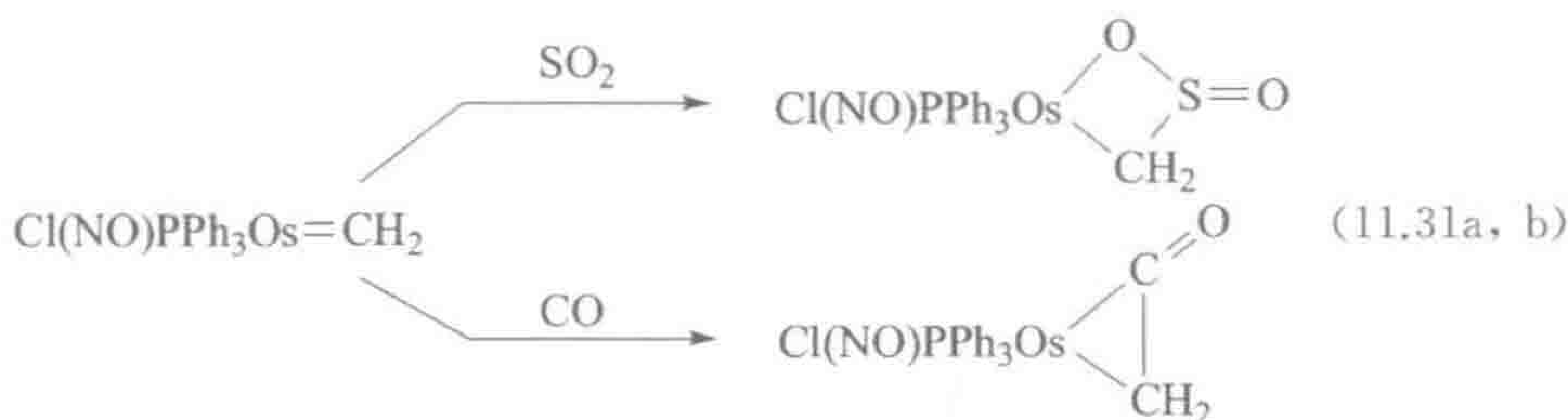


(11.30)

11.1.4 介于两者之间的情况

302

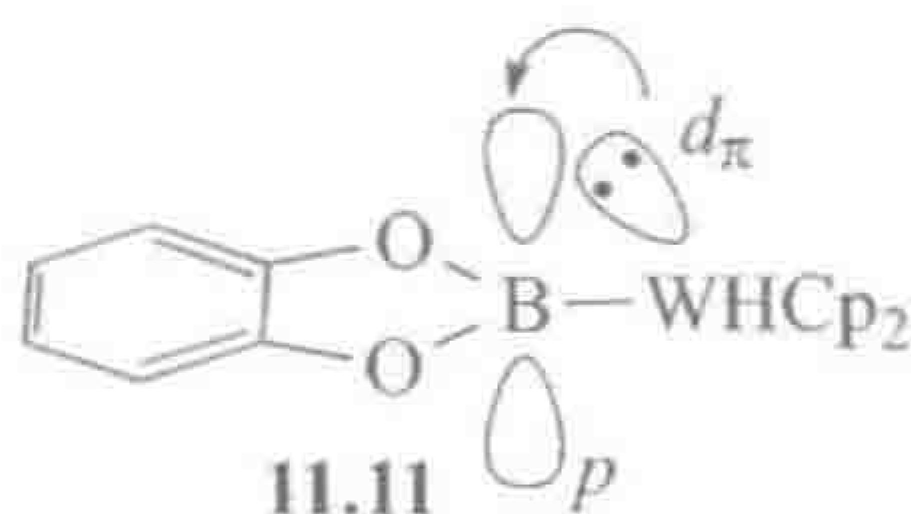
式11.31所示锇配合物中所含有的卡宾结构，其性质介于Fischer卡宾和Schrock卡宾这两种极限形式之间，因为它既能和亲电试剂如SO_2(式11.31a)或者H^+反应，也能和亲核试剂如CO(式11.31b)或者CNR反应[11]。这与我们所理解的成键图相符合：该锇配合物既有π-给电子配体(Cl)也有π-受电子配体(NO)，金属具有中等的氧化态(如果我们把卡宾当成L型配体时是Os(Ⅱ)，当成X_2型配体时是Os(Ⅳ))，卡宾碳上有非π-给电子取代基(H)。因为与传统的两种卡宾不同，这种卡宾不能确凿地归类为Fischer卡宾或者Schrock卡宾，导致氧化态的不确定性。



(11.31a, b)

11.1.5 硼配合物

$[BR_2]^-$基团与CR_2等电子，目前已有数个硼配合物被报道，包括$Cp_2WH(B\{cat\})$(**11.11**)，$CpFe(CO)_2(B\{cat\})$以及$RhHCl(B\{cat\})(PPh_3)_2$(cat=邻苯二酚氧基)，后者是Wilkinson催化剂与H—B(cat)发生氧化加成得到的产物之一[12]。和卡宾一样，硼配合物似乎也存在M═B多重键；例如，在$Cp_2WH(B\{cat\})$中，B(cat)基团以如下所示立体位阻最不利的构型排列，这样硼的空p轨道能与金属满填的d轨道形成π-键。然而，由于NMR图谱显示B(cat)基团在快速旋转，这一π-键并不是特别强。



11.11

11.2 卡拜

与 Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾类似，金属卡拜配合物 M≡CR 也有两种极限成键形式，只不过它们的区别没有卡宾 M═CR_2 中的明显[13]。在成键模型中，自由卡拜对于 Fischer 形式可以被认为是双线态的，对于 Schrock 形式则被看成四线态的[图 11.3(a)]。双线态卡宾通过它的 sp 孤对电子成为一个 2e 给体，并另外再形成一个共价 π-键[图 11.3(b)]。碳上还有一个空 p 轨道，能够接受填满电子的 M(d_π)轨道的反馈。由此，我们就有了一个 LX 型配体，在共价模型中为 3e(离子模型中为 4e)。四线态卡宾能与具有三个未成对电子的金属形成三个共价键，得到一个 X_3 型配体[图 11.3(c)]；在共价模型中也是一个 3e 配体(离子模型中为 6e)。

303

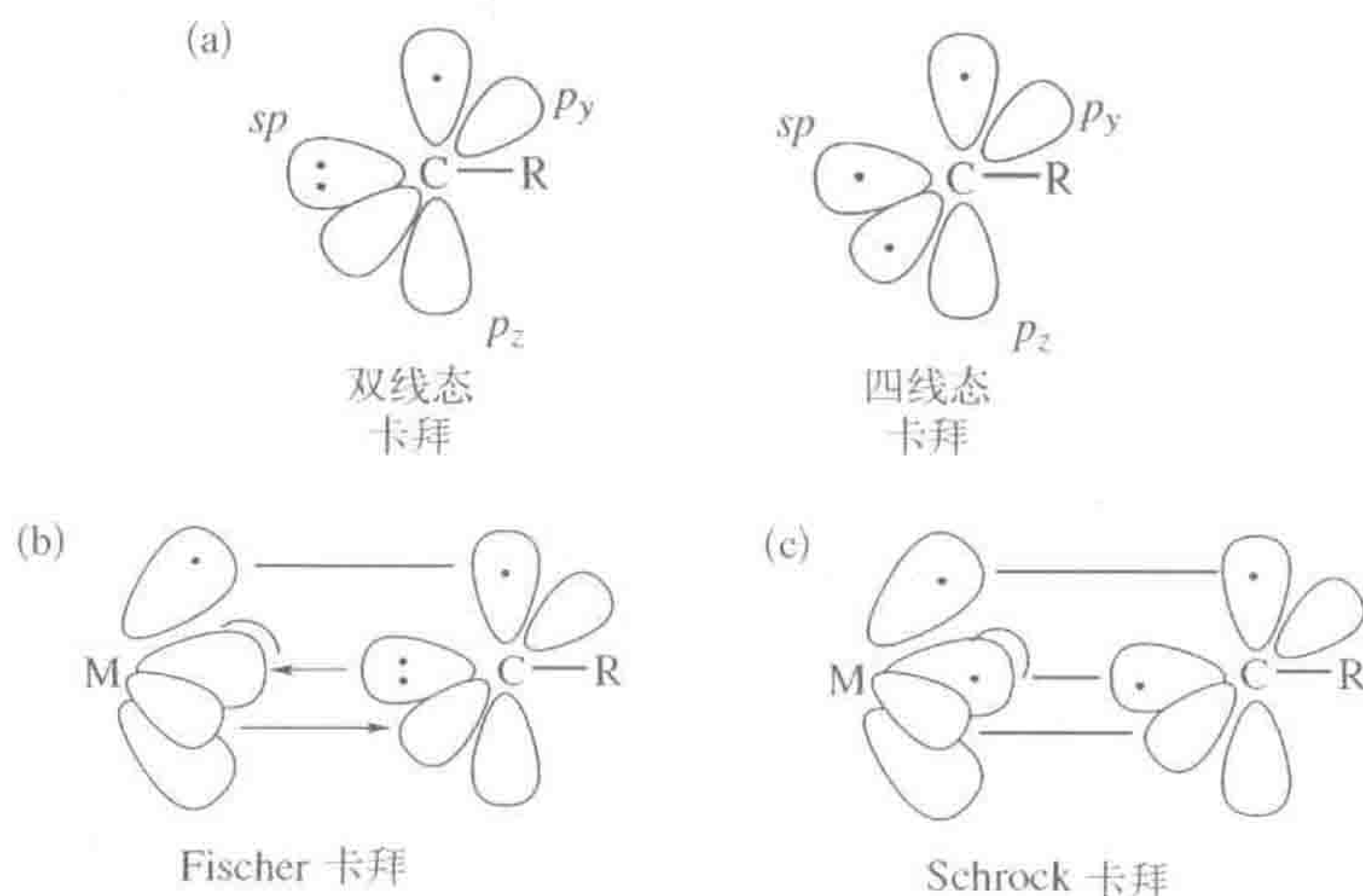
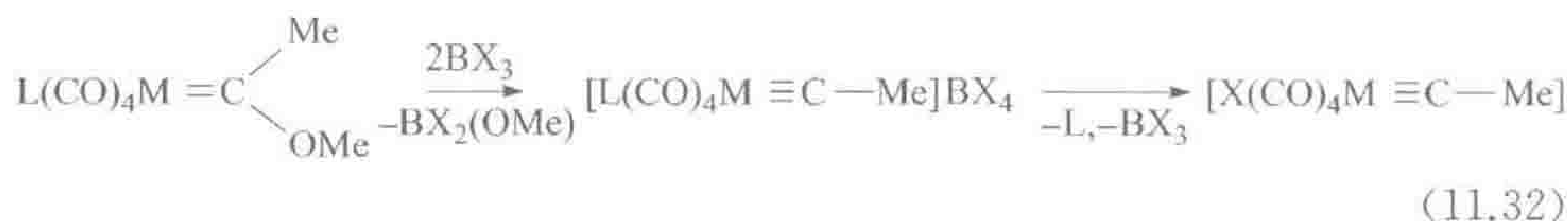


图 11.3 卡拜的双线态和四线态形式(a)可以看作 Fischer 卡拜配合物(b)和 Schrock 卡拜配合物(c)的母体

氧化态的确定依然取决于卡拜的类型。例如，Fischer 卡拜$Br(CO)_4WC≡R$ 中认为是 W(Ⅱ)，Schrock 卡拜 $Br_3L_2W≡CR$ 中认为是W(Ⅳ)。对于处于中间状态的例子，我们仍然无法确定氧化态。

11.2.1 合成

1973 年 Fischer 首次通过从甲氧基甲基卡宾配合物上亲电攫取甲氧基负离子得到卡拜配合物。

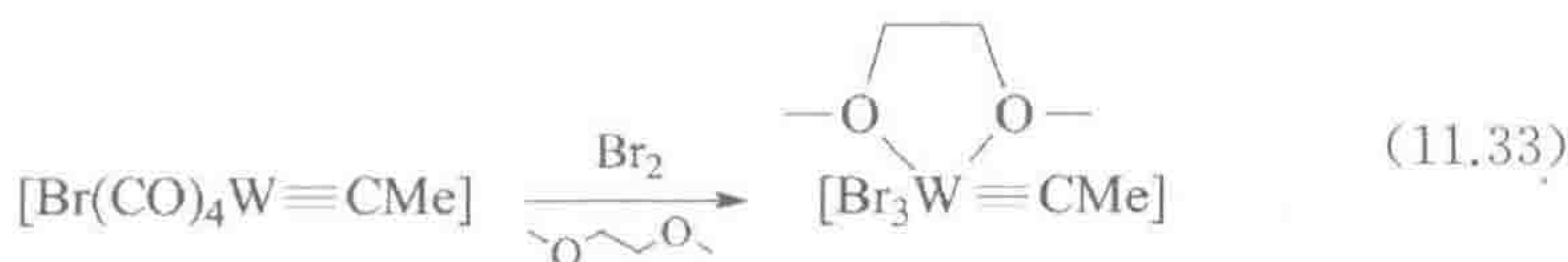


$$L(CO)_4M{=}C(Me)(OMe) \xrightarrow[-BX_2(OMe)]{2BX_3} [L(CO)_4M{\equiv}C{-}Me]BX_4 \xrightarrow[-L,-BX_3]{} [X(CO)_4M{\equiv}C{-}Me] \tag{11.32}$$

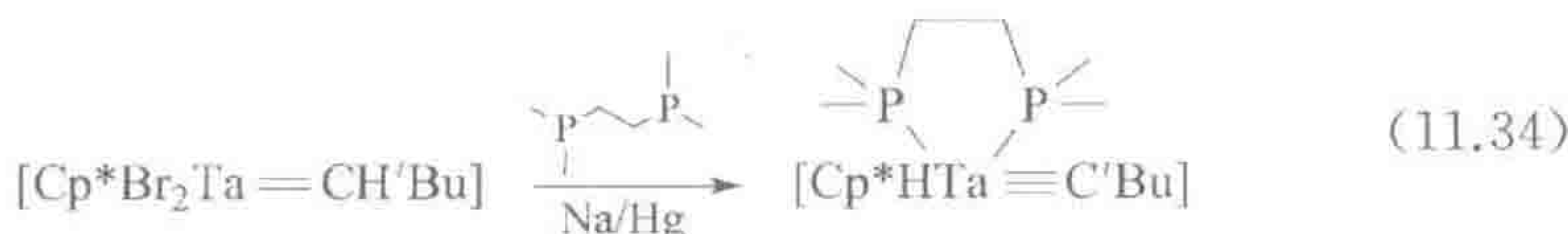
如果L是CO，则卤离子(Cl^-、Br^-或I^-)将取代阳离子配合物中间体中处于卡拜反位的CO，说明卡拜具有高的反位效应。另一方面，如果L是PMe_3，则阳离子物种就是最终产物。

304

通过仔细地控制氧化反应，有可能从Fischer卡拜上除去羰基配体而得到Schrock卡拜，从而在这两种类型的卡拜之间建立直接的联系。在式11.33中，我们可以认为Br_2氧化金属使其氧化态升高了2个单位。这导致金属的d_π轨道相对于碳的p轨道变得不稳定，从而改变了M—C多重键的极性。辅助配体从W(Ⅱ)反应物中软的羰基配体变成W(Ⅳ)产物中硬的氧给体配体乙二醇二甲醚。如果把卡拜当成X_3配体，Schrock卡拜几乎总是具有d^0电子构型。



Schrock卡拜可以通过以下方法制备：(i) M═CHR基团的去质子化，(ii) 通过α-消除反应，其中参与反应的C—H键氧化加成到金属上(式11.34)。



11.2.2 结构和谱图

卡拜配体是线性的，具有sp杂化形式，M≡C键长非常短(第一过渡系金属，0.165～0.175 nm；第二和第三过渡系金属，0.175～0.190 nm)。^{13}C NMR中在低场(+250～+400)ppm显示卡拜碳的特征共振信号。

11.2.3 反应

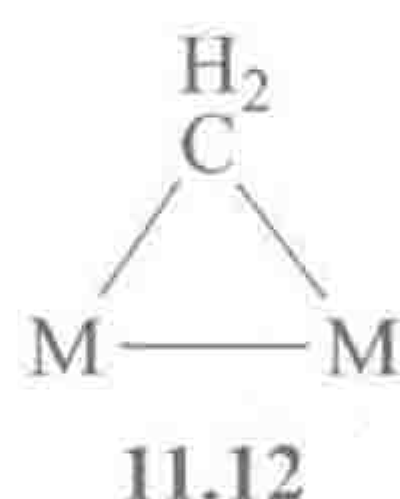
两个卡拜配合物可以偶联生成炔烃或者炔烃配合物[14]。例如，$Br(CO)_4Cr≡CPh$与Ce(Ⅳ)反应生成自由的PhC≡CPh。在Fischer卡拜配合物中，卡拜碳是亲电的，可以接受例如PMe_3、吡啶、RLi或异腈(=Nu)的亲核进攻[15]，生成$L_nM═CR(Nu)$类型的卡宾。此外亲核试剂可以进攻$L_n(CO)M≡CR$中的金属生成烯酮配合物$L_n(Nu)M(\eta^2-OC═CR)$或$L_n(Nu)_2M(\eta^1-OC═CR)$。与之相反，Schrock卡拜是亲核性的，易遭受亲电进攻，例如，$(^tBuO)_3W≡C(^tBu)$和HCl反应生成$(^tBuO)_2Cl_2W═CH(^tBu)$。另外一种情况，卡拜配合物$[(\mu^3-MeC)_2Mo_3(OAc)_6(OH_2)_3]^{2+}$被认为在溶液中自发地释放出自由卡拜自由基。这些自由基引起了大量的反应，包括生成

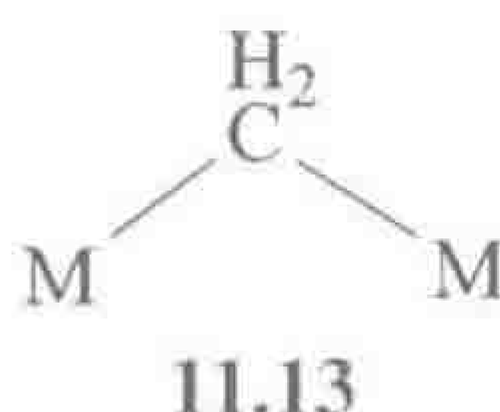
305

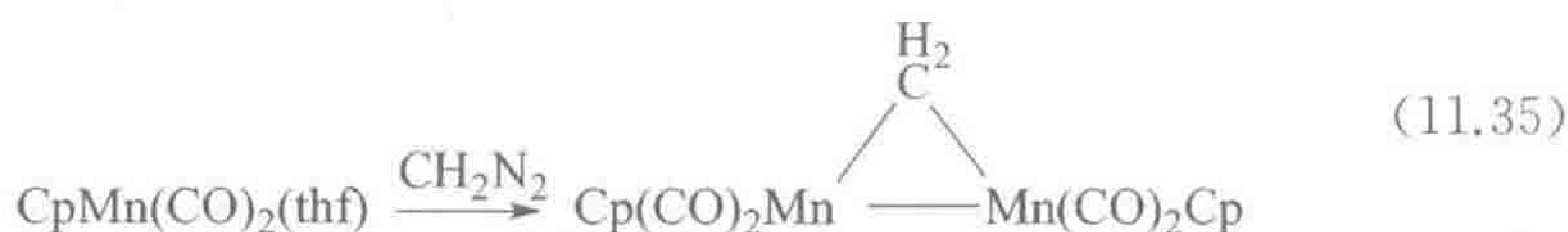
MeC≡CMe[16]。

11.3 桥联型卡宾和卡拜

与 CO 类似，CR_2 既能作为端基配体又能作为桥联配体。在传统模型中，当 CO 或者 CR_2 作为桥联配体时通常存在 M—M 键(**11.12** 和 **11.13**)。桥联时，卡宾碳从三配位的 sp^2 趋向于四配位的 sp^3。Fischer 烷亚基非常少见，桥联形式相对更多且不活泼。桥联卡宾可以通过重氮甲烷制备(式 11.35)。

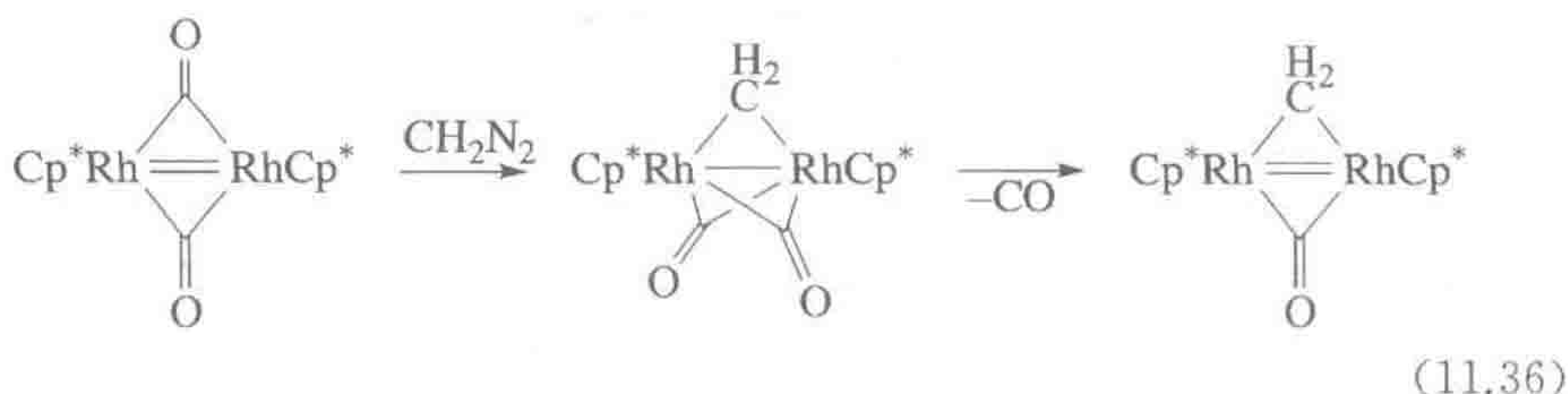






(11.35)

重氮甲烷不仅能与单核金属配合物加成，还能与含有 M═M 双键的配合物加成。有些类似于自由卡宾加成到 C═C 双键上生成环丙烯①的反应(式 11.36)：



(11.36)

11.3.1 结构和图谱

卡宾的 ^{13}C NMR 数据显示当卡宾从端基形式(δ250～500 ppm)变化为存在 M—M 键的桥联形式(δ100～210 ppm)，到没有 M—M 键的桥联形式(δ0～10 ppm)时，其卡宾碳的 sp^3 杂化成分越来越高；相比之下，金属烷基的化学位移 δ 位于−40～0 ppm。

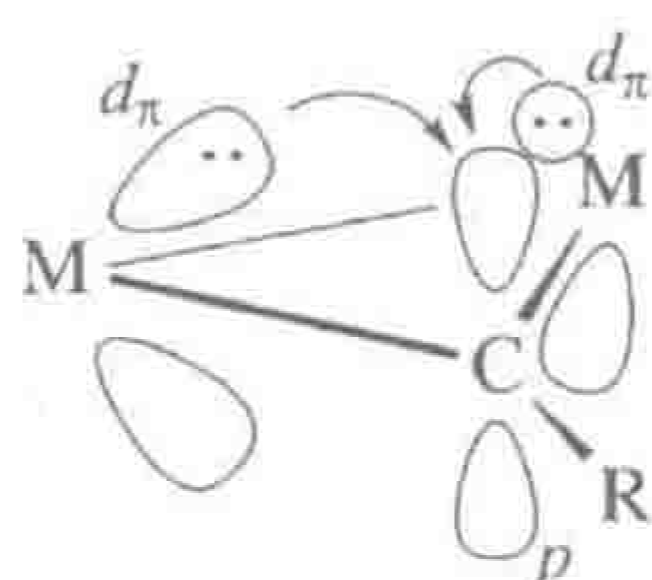
306

11.3.2 反应

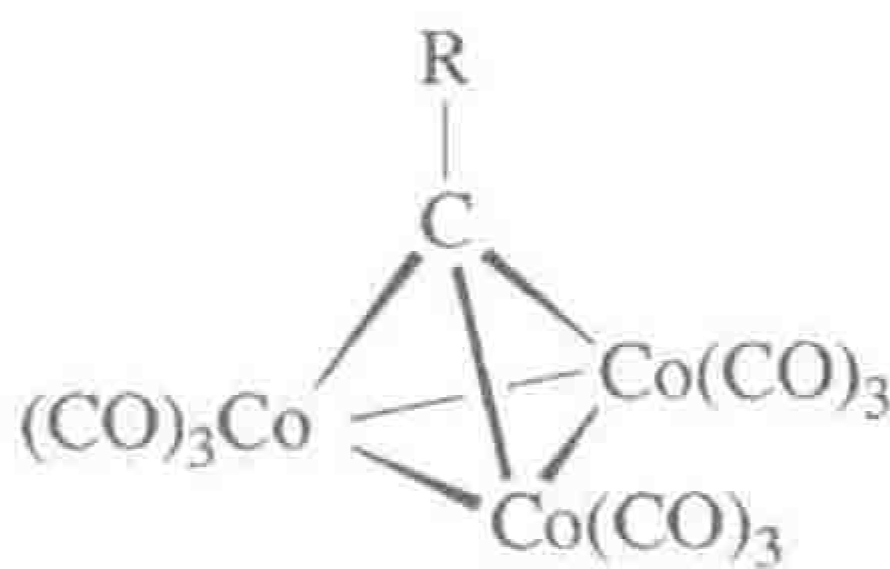
从桥联卡宾上攫取一个氢负离子后能得到一个不饱和且活性非常高的 μ^2-桥联卡拜，其具有明显的碳正离子的特点。它除了是一个双金属稳定的碳

① 译者注：原著有误，这里应为环丙烷。

正离子(**11.14**)外，其成键形式类似于 Fischer 卡宾。卡拜也能桥联三个金属中心，如我们很早就知道的非常稳定的三钴配合物 **11.15** 中所示；这些与我们之前讨论的不饱和 μ^2-卡拜相比，非常不活泼。



11.14



11.15

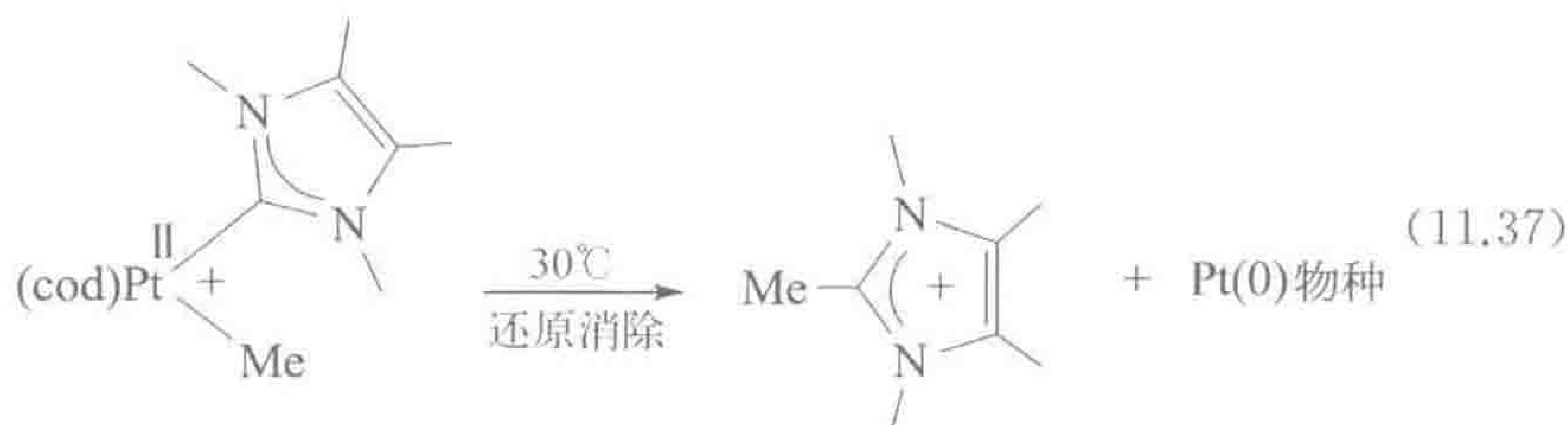
11.4　氮杂环卡宾

目前，大多数描述过的卡宾都是比较活泼的。由于在典型反应中 M═C 双键很容易断开，这些卡宾通常是“演员”配体。N -杂环卡宾[17]或者称为 NHC 是一个例外——它们的 M═C 双键非常稳定以至于通常只是可靠的“观众”配体。尽管在二十世纪六十年代就已被发现，但由于一些不明原因氮杂环卡宾许多年来一直发展乏力，直到近十年才因为其重要性与膦化合物匹敌而显现出来。标志性的 NHC 系列 **11.16** 是通过将 N,N'-二芳基或二烷基咪唑盐化合物 C2 位的 C—H 键用 C—ML_n 基团替换而衍生得到。这些卡宾有时被赋予特定的简写，例如 IMes 代表 **11.16**(R＝2,4,6 -三甲基苯基)。它们可以被充分地看成 Fischer 卡宾，因为有两个强 π -给电子的 N 位于其两侧。

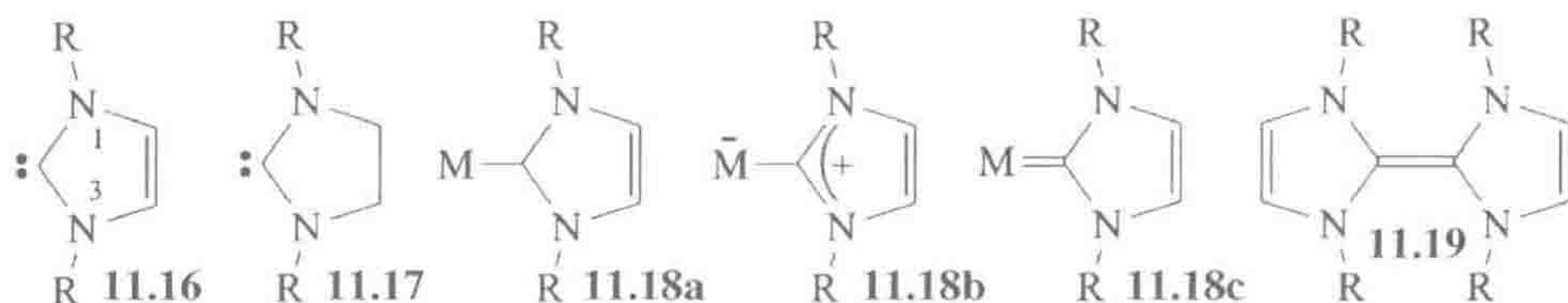
NHC 是强的 σ -给电子体，能接受一些反馈，但邻近 N 上的孤对电子对卡宾碳 p 轨道的给电子作用很强，不再需要金属的反馈来稳定卡宾。这使得主族金属的氮杂环卡宾配合物也很稳定，虽然这些元素不能进行反馈[18]，例如纯粹的 σ -给电子体 H^+ 在咪唑盐（H - IPr^+，$pK_a=24$）中比在 Ph_3P-H^+ ($pK_a=2.7$)中键合得更牢。取决于取代基和过渡金属，反馈作用是可变的，但是其程度仍有争议[19]。就像膦配体一样，氮杂环卡宾的电子和空间结构可调，可以促进许多类型的催化反应，手性的氮杂环卡宾还可以用于不对称催化反应[20]。然而 NHC 与 PR_3 在很多方面都有显著的差异。**11.16** 所示的氮杂环卡宾不仅是比任何 PR_3 更强的给电子配体，而且还具有更高的反位效应。自由 NHC 的热力学不稳定性导致 M—NHC 键难以解离，由此阻碍了双氮杂环卡宾螯合物的生成。与 M(H)PR_3 不同，M(H)(NHC)可以发生不可逆的咪唑盐还原消除反应(式 11.47①)[21]。然而许多含有 NHC 的催化剂在数千次的转化数后仍稳定存活，因此得到产物的化学反应比通过式 11.37 进行分解的反应要快得多。

307

① 译者注：原著错误，应为式 11.37。

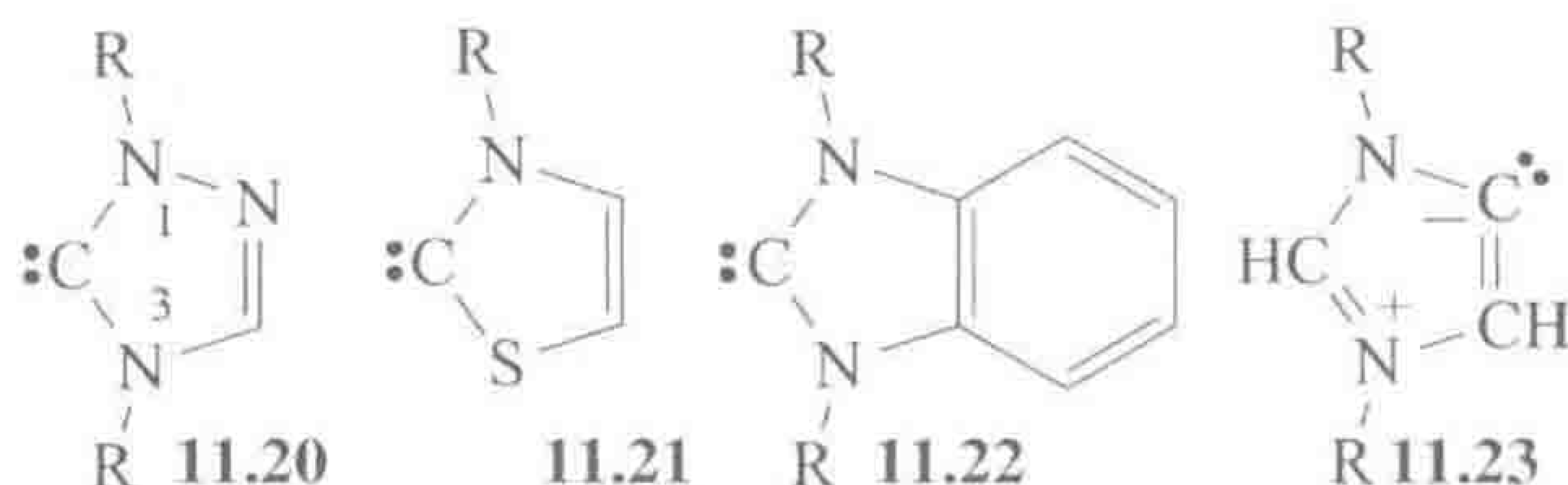


典型氮杂环卡宾的 Tolman 电子参数(TEP)表明它们具有比膦配体更高的给电子能力(较低能量的 ν(CO))：PMe_3，2 064 cm^{-1}；**11.16**，2 054 cm^{-1}；**11.17**，2 050 cm^{-1}。与 PR_3 不同，N1 和 N3 处 R 基团的性质对 TEP 的影响小于杂环性质改变带来的影响[22]。虽然 R 基团确实影响 NHC 的空间位阻效应，但 NHC 配体呈扇形，而不是像 PR_3 那样的圆锥形，围绕着形式上的 M═C 双键进行旋转通常可以使 NHC 避开空间冲突，因此造成 NHC 的实际立体位阻并没有看起来的那么大。文献中采用如 **11.18a～c** 所示的多种方式表示氮杂环卡宾；这些都代表同一种配体。通过 Wanzlick 平衡，**11.17** 与它的二聚体 **11.19** 相互平衡。



其他的 NHC 例如 **11.20**、**11.21**、**11.22** 和 **11.23**，可以从相应的唑类化合物出发通过类似的合成路线得到：**11.20** 从 1,2,4-三唑合成，**11.21** 从噻唑合成。**11.23** 是一个非常规或者介离子卡宾，因为没有形式电荷都为零的共振式可以描述它[23]。也许正因为如此，导致这类 NHC 比普通 NHC 具有更强的给电子能力，但更容易通过质子化形成自由咪唑盐而失去。非常规 NHC 的配合物几乎可以追溯到最早的关于卡宾配合物的研究工作[24]。

308

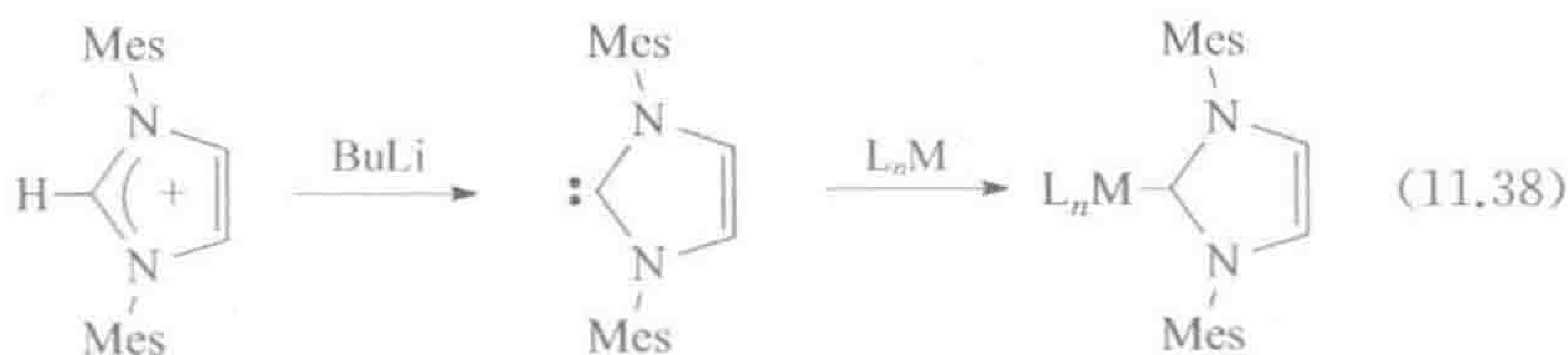


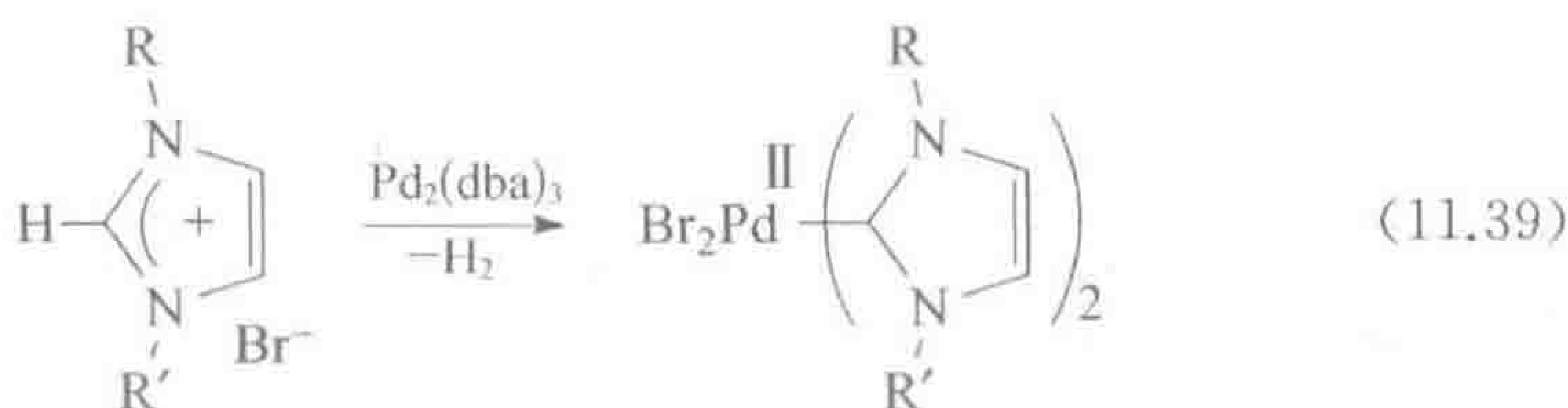
11.4.1 NHC 配合物的合成

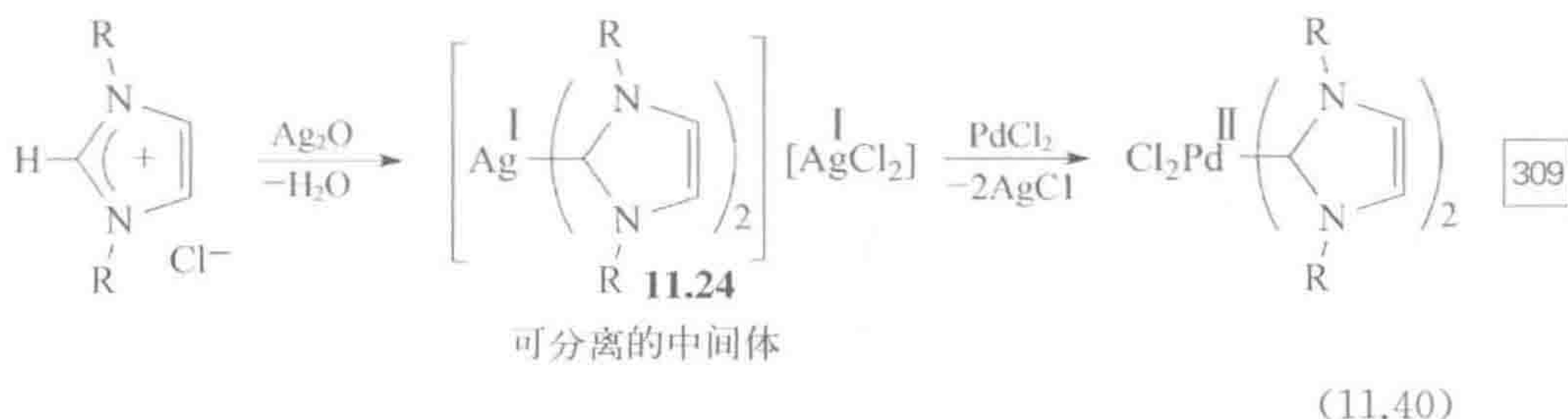
最常见的合成路线是从自由氮杂环卡宾 **11.16** 合成，后者则是采用强碱如 BuLi 对母体咪唑盐进行去质子化得到(式 11.38)[25]。大位阻的 R 基团例如 2,4,6-三甲基苯基可以阻止自由卡宾形成二聚体 **11.19**，但合成路线中需要使

用 BuLi 导致在 NHC 结构中不能存在具有活泼氢的官能团。这些限制促进了避免使用自由卡宾的更温和路线的发展。

其中最简单的是直接氧化加成(式 11.39)，但在氧化加成步骤形成的金属氢化物会继续反应，使反应结果复杂化。可以用弱碱如羧酸盐来协助直接金属化，因为 C(2)—H 的抓氢键使其可以将咪唑盐离子去质子化[26]。一个非常有效的方法[27]是先从 Ag_2O 制备银卡宾 **11.21**①，接着通过转金属化反应得到最终产物(式 11.50②)。NHC 羧酸盐 **11.22**③ 和它的酯也是非常有用的 NHC 转移试剂(式 11.51④)[28]。







可分离的中间体

(11.40)



可分离的中间体

(11.41)

① 译者注：原著错误，应为 **11.24**。

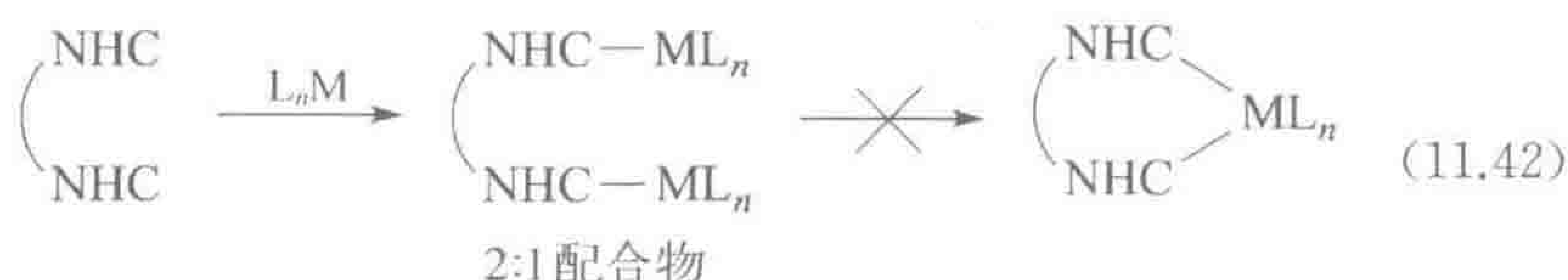
② 译者注：原著错误，应为式 11.40。

③ 译者注：原著错误，应为 **11.25**。

④ 译者注：原著错误，应为式 11.41。

11.4.2　多齿 NHC

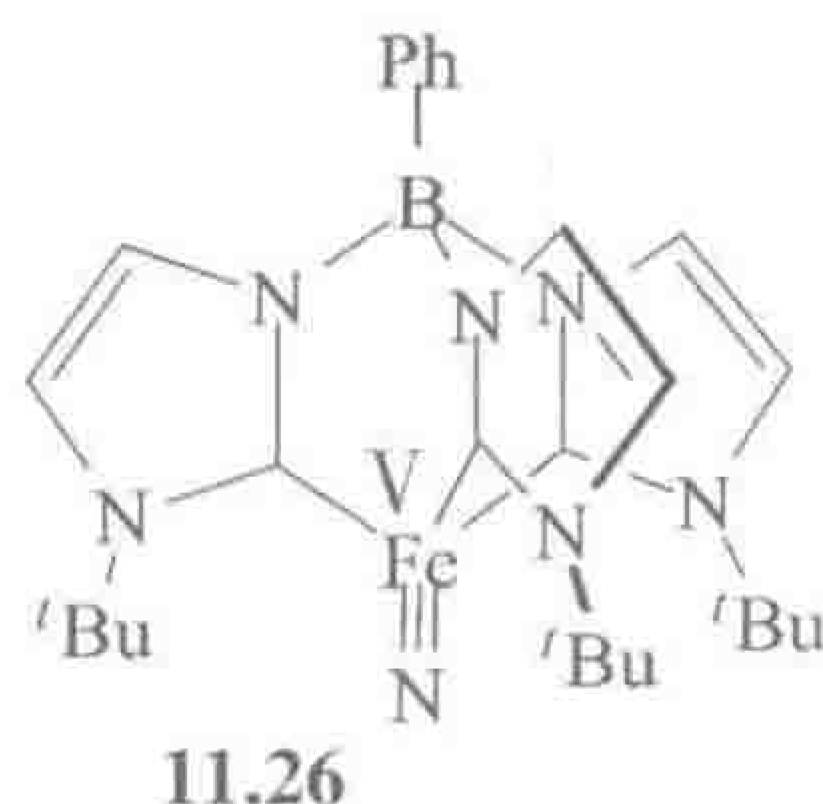
在一个显示出氮杂环卡宾强给电子能力的例子中，**11.26** 中的三脚架型多齿氮杂环卡宾配体稳定了金属有机氮化物 Fe(Ⅴ)片段[29]。然而，并不是所有潜在的螯合型双(氮杂环卡宾)配体都能形成螯合配合物，甚至当螯合结构在热力学上有利时也是如此。每个 NHC 通常与一个独立的金属成键，从而形成 2∶1 的动力学配合物，这是因为与 M—PR_3 键不同，M—NHC 键的形成是不可逆的，所以"错误"不能通过可逆的解离而得到挽回(式 11.42)。



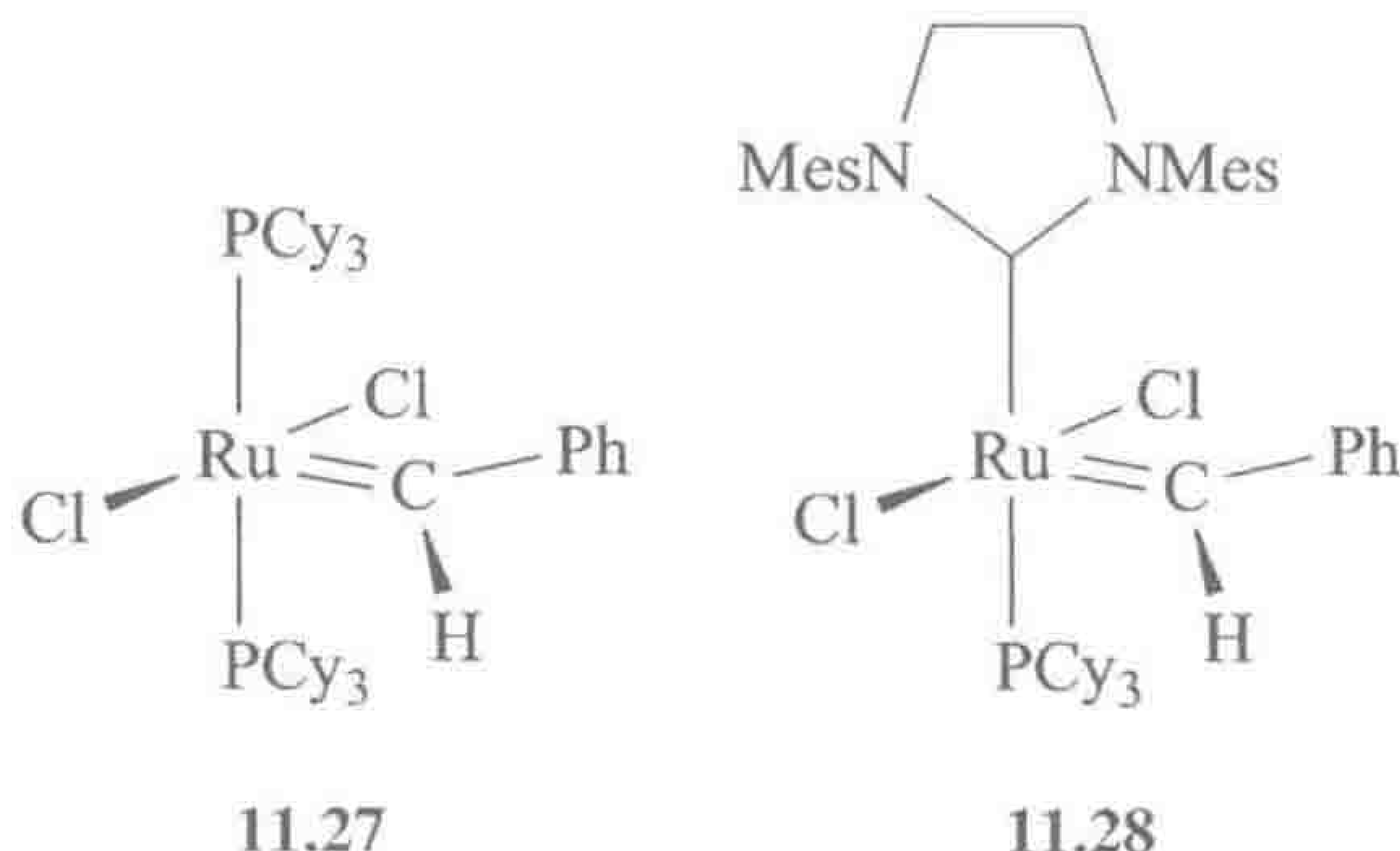
(11.42)

11.4.3　应用

在二十世纪六十至七十年代最初的研究变缓之后，随着 1991 年 Arduengo 分离得到第一个大位阻 R 基团稳定的自由 NHC，人们再次把注意力集中到这一领域。从 1994 年起，Herrmann 发展了将 NHC 作为辅助配体用于均相催化的方法。或许这一领域最令人瞩目的成就来自于对最初的 Grubbs[30] 烯烃复分解催化剂 **11.27** 进行修饰，利用 NHC 取代其中的一个膦配体，得到了性能显著改善的第二代催化剂 **11.28**，反应速率比最初的 **11.27** 提高了 $10^2 \sim 10^3$ 倍。**11.28** 中所含的具有亚乙基骨架的饱和 NHC 比标准配体 **11.16** 具有更强的给电子能力。



11.26



11.27　　**11.28**

NHC 的配合物已有大量的催化应用[31]（氢化反应、氢硅化反应、复分解反应和偶联反应等），比起膦配体更具优越性。反应速率更快，催化过程中催化剂通常不需要隔绝空气保护。尽管在后续形成 M—C 键时可能比 PR_3 更困难一些，但具有各种不同结构修饰的咪唑化合物能比较容易地合成得到。在 Ce(Ⅳ)驱动的催化水氧化中，NHC 的钌配合物在强氧化和强酸性条件下依然能稳定存在[32]。由于自由 NHC 很容易被氧化，这一结果强调了 M—NHC 键的动力学惰性，与许多 M—PR_3 容易被氧化生成 O═PR_3 形成了鲜明对比。

11.5 与杂原子之间的多重键

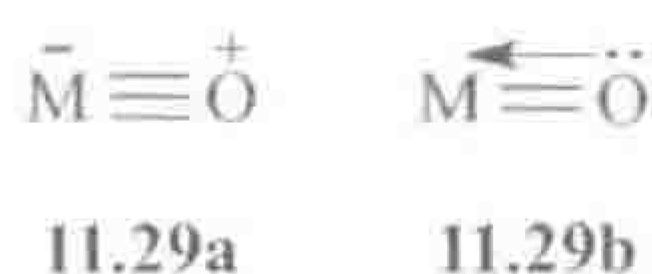
与卡宾 M═CR_2 和卡拜 M≡CR 相关的是端氧化物 M═O、氮化物 M≡N 以及亚胺化物 M═NR。高电负性使这些配体拥有“Schrock”的特点，因此可以被看成 O^{2-}、NR^{2-} 以及 N^{3-}。它们与沿着元素周期表对角线从钒到 Os 的金属形成稳定的配合物，其中 Mo 的此类型配合物最多。端氧基团有很强的形成 M—O—M 桥的趋势。

在八面体配合物的 M═O 基团中，金属的两个 M(d_π)轨道与 O 孤对电子之间有很强的相互作用(图 11.4)。当这两个 d 轨道是空的时($d^0 \sim d^2$)，这种相互作用是成键作用，此时 M═O 基团具有结构 **11.29** 中三键的性质，O 原子是 LX_2 型的 6e 电子给体，可以用 **11.29a** 或 **11.29b** 表示。 311

11.5.1 氧化墙

许多金属端氧化物具有 d^0 到 d^2 的电子构型。“氧化墙”(oxo wall)通常被援引用于解释为什么不能分离得到八面体结构的 d^6 构型端氧基配合物，这在后过渡金属研究中备受关注。基于这一想法[33]，只有氧化态不低于+4 价而且 d 电子数不高于 d^4 或 d^5 的六配位金属中心才能稳定 M═O 基团。这归因于只有在 d^6 构型时才被完全填满的 M(d_π)轨道和 O 孤对电子之间的电子-电子排斥作用，导致体系不稳定。配位数小于六时可以释放出空轨道来稳定 M—O π-键——例如四配位的 d^4 $OIr^{V}(mesityl)_3$ 或 d^6 (pincer)Pt^{IV}═O。d^4 构型的端氧化物 Re(═O)X(RC≡CR)$_2$ 采取四面体构型，从而避免了八面体配位场引起的不稳定性。 312

类似的观点也适用于 M^-≡NR^+ 和 M≡N，正如我们对 M≡N 三重键所预期的，M^-≡NR^+ 在 N 处是线性的。d^6 构型的(η^6-C_6H_4(^{i}Pr)Me)Os^-≡NAr^+ 和(η^5-C_5Me_5)Ir^+≡NAr^+ 采取线性结构来避免“氮化墙”(azo wall)。在 **11.30** 中观测到一个罕见的弯曲型 M═NR 双键结构，其 M═NR 键长为 0.178 9 nm，与邻近的 M^-≡NR^+ 键长 0.175 4 nm 相当。导致这种不寻常结构的原因是由于═NR 是 X_2 型配体，而≡NR 是 LX_2 型配体，如果两个亚氨基都是线性的，Mo 将具有 20e 构型。



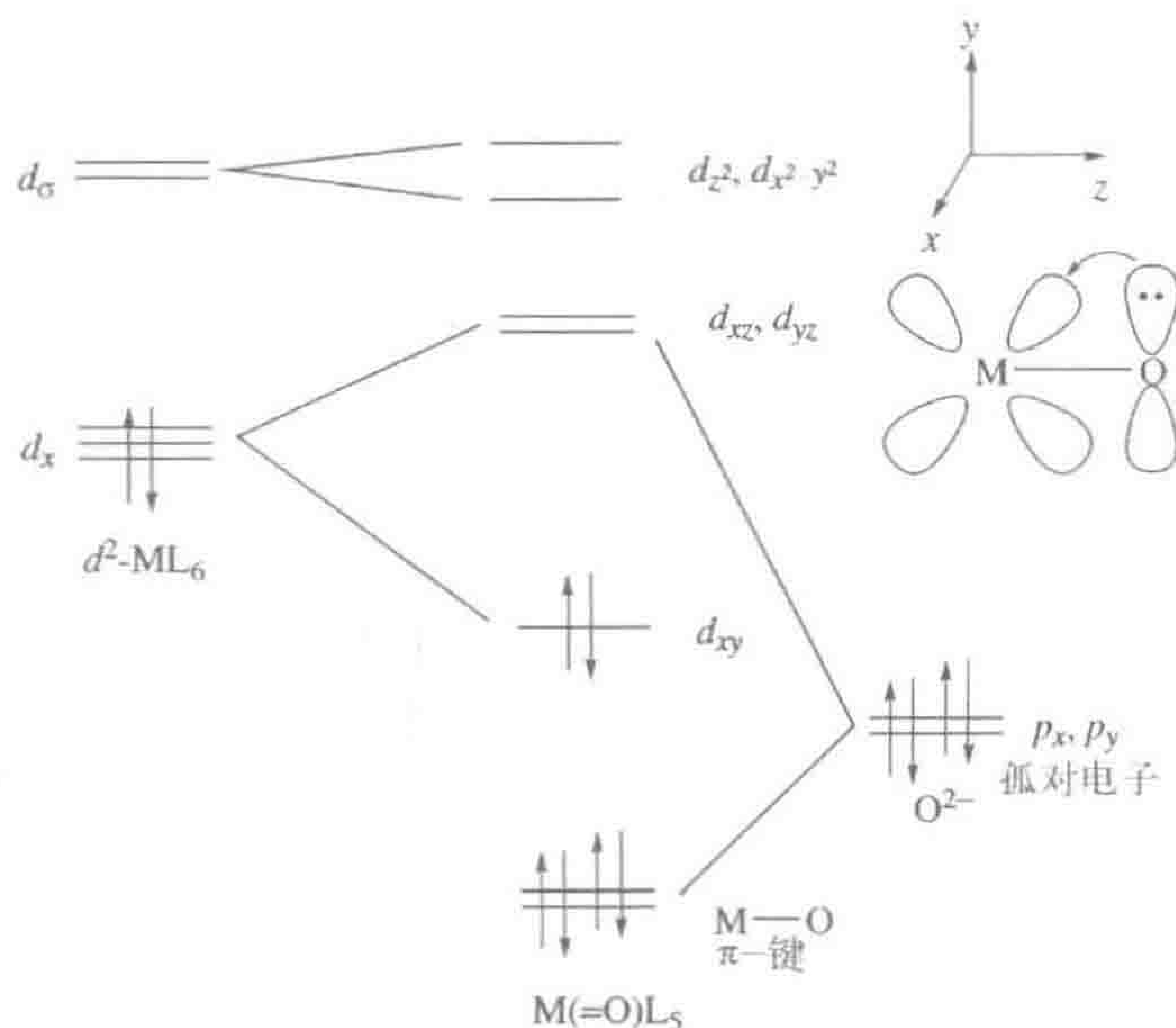
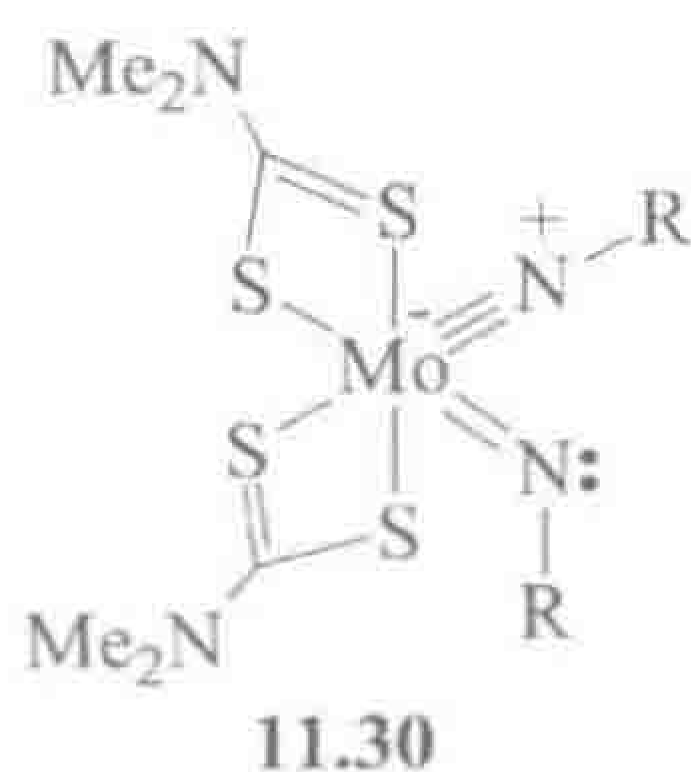


图 11.4 金属端氧化物中的 π-键。在考虑所有 σ-成键之后，d^2 构型的 ML_6^{2+} 片段具有八面体特征的二上三下轨道模式。只要这些轨道仍是空的，三个 d_π 轨道中的两个轨道(xz 和 yz)能接受来自 O^{2-} 的孤对电子；右上图显示了其中的一种相互作用。这是图 1.10 所示情况的一个特例。$M^-{\equiv}O^+$ 有一个 σ-键和两个 π-键，它的净键级数是 3



11.5.2 合成

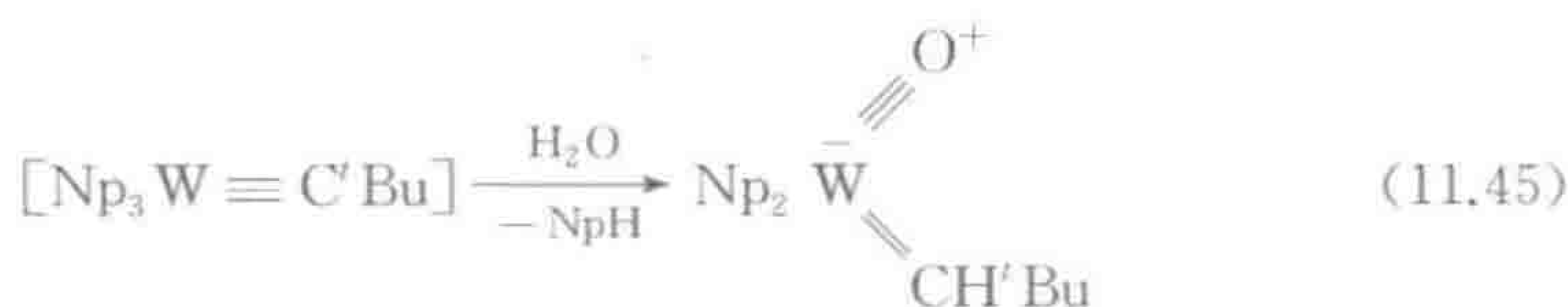
这类配合物通常通过氧化、水解或氨解反应合成(式 11.43～式 11.45)。



$$[Os^{III}(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{Ce^{IV}} [N\equiv Os^{VI}(NH_3)_5]^{3+} \quad (11.43)$$



$$WCl_6 \xrightarrow{^tBuNH_2} [{}^tBu\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{W}{}^{VI}(NH{}^tBu)_4] \quad (11.44)$$



$$[Np_3W\equiv C{}^tBu] \xrightarrow[-NpH]{H_2O} Np_2\overset{-}{W}(\equiv O^+)(=CH{}^tBu) \quad (11.45)$$

11.5.3 谱图和结构

红外谱图中振动频率为900～1 100 cm^{-1}的$M^{-}\equiv O^{+}$吸收带是端氧基的特征吸收；$M^{-}\equiv NR^{+}$的振动频率为1 000～1 200 cm^{-1}，M≡N的振动频率为1 020～1 100 cm^{-1}。这些振动频率的归属可以用^{18}O或^{15}N替代物来确定。Cp_2M═O(M═Mo, W)是一个例外，其ν(M—O)频率低于880 cm^{-1}；然而电子数计算显示它是M═O物种，并不是$M^{-}\equiv O^{+}$，而这确实与$(MeC_5H_4)_2Mo$═O中长度为0.172 1 nm的较长的M═O键一致。低的振动频率也见于双端氧基配合物中，两个端氧基可能与$M(d_\pi)$轨道竞争成键。^{17}O和^{15}N均为$I=1/2$核，同位素取代物的^{17}O NMR谱和^{15}N NMR谱大大有助于归属桥基或端基成键模式以及区别M—OH与$M—OH_2$[34]。

313

- 在Fischer和Schrock两种极限卡宾之间形成了一系列卡宾(表11.1)。
- 氮杂环卡宾(11.4节)正逐渐成为一类新的"观众"配体。

表11.1 Fischer卡宾和Schrock卡宾，L_nM═CR_2

性　质	Fischer卡宾	Schrock卡宾
卡宾碳的反应性	亲电	亲核
卡宾碳上典型的R基团类型	π-电子给体(如—OR)	烷基，氢
典型金属	Mo(0)，Fe(0)	Ta(Ⅴ)，W(Ⅵ)
金属上典型的配体	π-电子受体(如，CO)	Cl，Cp，烷基
电子数(共价模型)	2e(L)	$2e(X_2)$
电子数(离子模型)	2e	4e
ΔOS	0	+2
对卡宾部分的反馈	弱	强

注：ΔOS指当L_nM与卡宾CR_2键合后，金属中心氧化态的变化值。

参考文献

1. (a) G. Bertrand (ed.), *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Marcel Dekker, New York, 2002. (b) P. de Fremont, N. Marion, and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 862, 2009.
2. R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, **102**, 145, 2002.
3. H. M. L. Davies and J. R. Denton, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 3061, 2009.
4. J. Barluenga, A. de Prado, J. Santamaria, and M. Tomas, *Organometallics*, **24**, 3614, 2005.

5. A. I. Moncada, M. A. Khan, and L. M. Slaughter, *Tet. Lett.*, **46**, 1399, 2005.
6. T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acct. Chem. Res.*, **34**, 18, 2001.
7. C. W. Cheng, Y. C. Kuo, S. H. Chang, Y. C. Lin, Y. H. Liu, and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14974, 2007.
8. M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledos, G. Ujaque, and K. Mereiter, *Angew Chem. -Int. Ed. Engl.*, **43**, 3708, 2004.
9. R. Stumpf, M. Jaeger, and H. Fischer, *Organometallics*, **20**, 4040, 2001.
10. Y. S. Zhang and J. W. Herndon, *Org. Lett.*, **5**, 2043, 2003.
11. M. A. Esteruelas, A. I. Gonzalez, A. M. Lopez, and E. Oñate, *Organometallics*, **22**, 414, 2003.
12. J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. B. Fan, C. E Webster, and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2538, 2005.
13. J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1281, 2012.
14. A. Mayr, C. M. Bastos, N. Daubenspeck, and G. A. McDermott, *Chem. Ber.* **125**, 1583, 1992.
15. J. Chen and R. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **231**, 109, 2002.
16. B. Bogoslavsky, O. Levy, A. Kotlyar, M. Salem, F. Gelman, and A. Bino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 90, 2012.
17. O. Schuster, L. R. Yang, H. G. Raubenheimer, and M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **109**, 3445, 2009.
18. S. Budagumpi and S. Endud, *Organometallics*, **22**, 1537, 2013.
19. M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2542, 2010.
20. F. J. Wang, L. J. Liu, W. F. Wang, S. K. Li, and M. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 804, 2012.
21. D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, and K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4029, 2001.
22. D. G. Gusev, *Organometallics*, **28**, 6458, 2009; R. Tonner and G. Frenking, *Organometallics*, **28**, 6458, 3901.
23. R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 755, 2013.
24. J. Müller, K. Öfele, G. Krebs, *J. Organomet. Chem.*, **82**, 383, 1974.
25. L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, and V. Cesar, *Chem. Rev.*, **111**, 2705, 2011.
26. M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **21**, 3596, 2002.
27. J. B. Lin and C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 642, 2007.
28. A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12834, 2007.
29. J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, and J. M. Smith, *Science*, **331**, 1049, 2011.
30. G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **110**, 1746, 2010. Trnka; B. K. Keitz and R. H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **133**, 16277, 2011 and references cited.
31. N. Marion and S. P. Nolan, *Acct. Chem. Res.*, **41**, 1440, 2008; *Chem. Soc. Rev.*,

314

37, 1776, 2008. J. C. Lewis, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *Acct. Chem. Res.*, **41**, 1013, 2008. S. P. Nolan, *Acct. Chem. Res.*, **44**, 91, 2011.

32. M. R. Norris, J. J. Concepcion, D. P. Harrison, R. A. Binstead, D. L. Ashford, Z. Fang, J. L. Templeton, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2080, 2013.

33. R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **87**, 1401, 1987; J. R. Winkler and H. B. Gray, *Struct. Bonding (Berlin)*, **142**, 17, 2011.

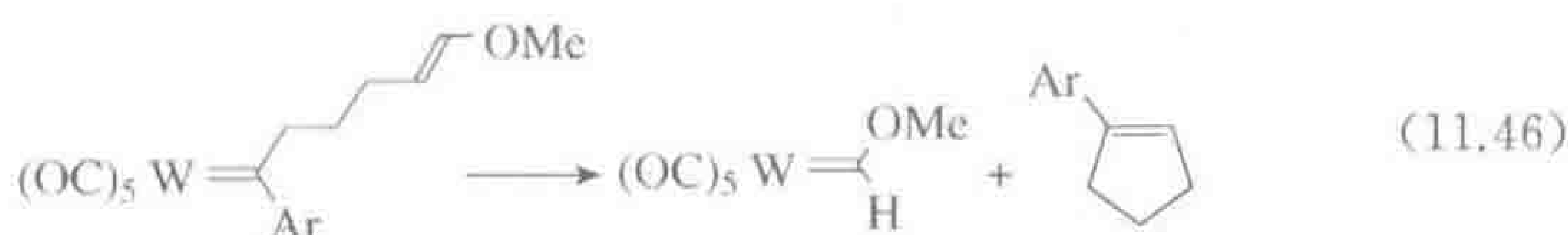
34. D. T. Richens, *Chem. Rev.*, **105**, 1961, 2005.

315

思　考　题

11.1　Cp_2TiCl_2 和 $AlMe_3$ 反应生成 $Cp_2Ti(\mu-Cl)(\mu-Me)AlMe_2$①，请给出合适的反应机理。

11.2　为式11.46提出一个可行的机理，并给出用于验证机理的实验方案。

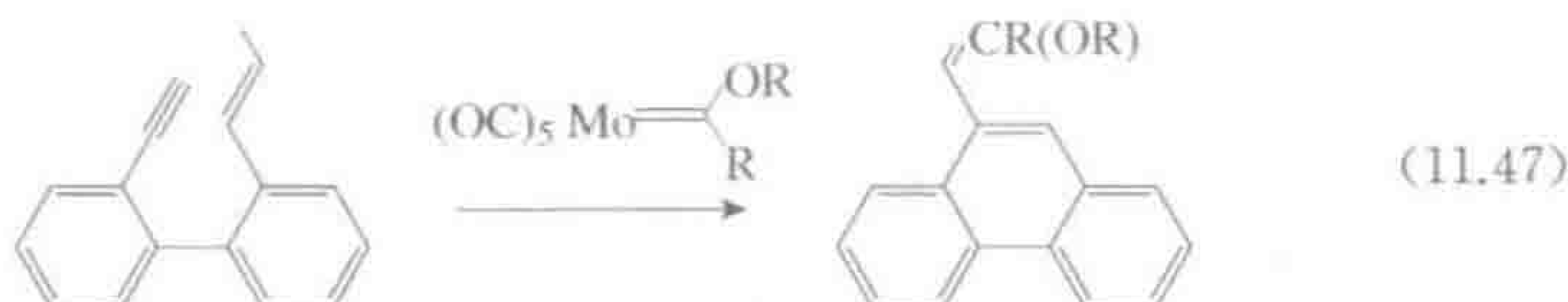


(11.46)

11.3　对于式11.13和11.14中的反应，请给出合适的反应机理。

11.4　(a) 可以将 $Ph_3P{=}CH_2$ 看成是主族元素的卡宾配合物。那么它显示出类Fischer卡宾还是类Schrock卡宾的行为？利用图11.1所示原理解释为什么会如此。(b) 如果我们用O等电子取代 CH_2，那么金属端氧基配合物，例如 $Re({=}O)Cl_3(PPh_3)_2$，也可被看作类卡宾，能否利用图11.1中相同的原理判断，与相应的 $M{=}CH_2$ 物种相比，$M{=}O$ 的亲核性是更强还是更弱？

11.5　提出式11.47的反应机理。

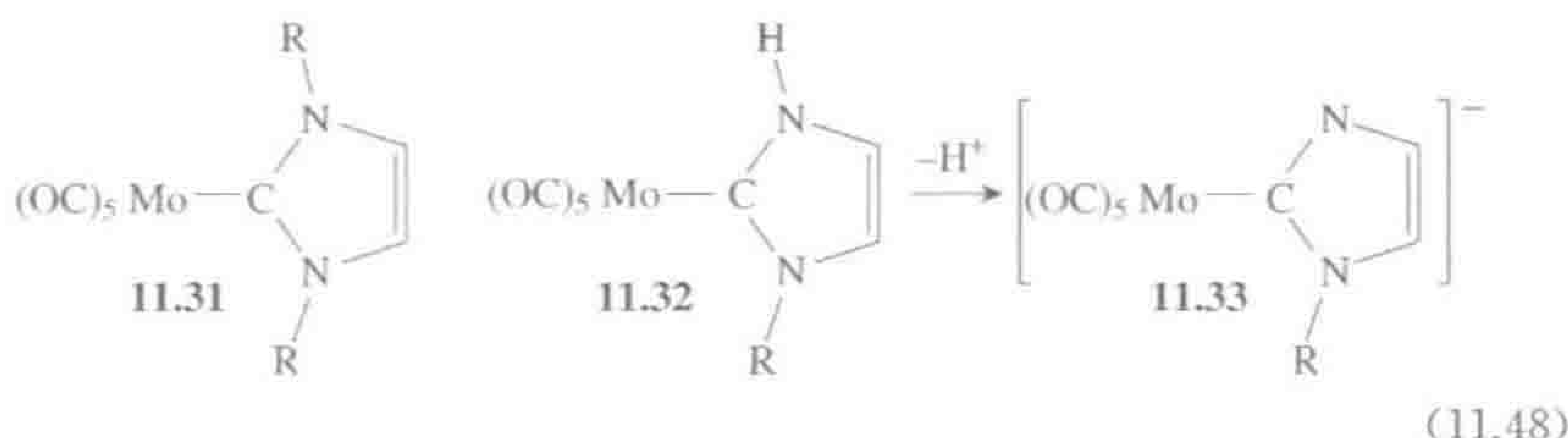


(11.47)

11.6　你认为形式上轨道占据情况的变化会影响 CH_2 基团的取向吗？按照图11.2所示方向，画出具有一个亲电性亚甲基的等电子 $[Cp_2W({=}CH_2)Me]^+$ 的合适的轨道成键图。假想中的 $[Cp_2W({=}CH_2)Me]^-$ 会如何成键？CH_2 的取向会是怎样的？你认为该配合物稳定吗？

316

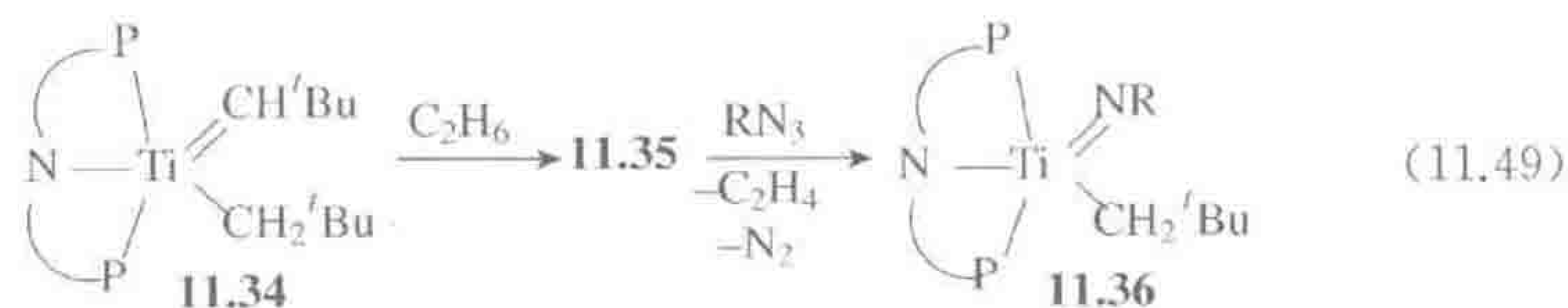
11.7　尽管所形成的M—C键与阴离子X配体的相应键如M—Ph类似，为什么如**11.31**所示的NHC配体被认为是中性的2e L型配体？**11.32**是L配体还是X配体？在它被去质子化生成**11.33**时，发生了什么？



(11.48)

① 译者注：原著有误，Tebbe试剂此处应为 $\mu-CH_2$，不是 $\mu-Me$。

11.8 如下所示阴离子 PNP 钳型配合物 **11.34** 在 21℃下与乙烷反应得到 Ti(Ⅳ)中间体 **11.35**,没有失去 **11.34** 的任何配体,然后与 RN_3 反应得到乙烯、N_2 和化合物 **11.36**。请假设该反应的路径,以及如何鉴定可能的中间体 **11.35** 的结构。(V. N. Cavaliere, M.G. Crestani, B. Pinter, M. Pink, C.-H. Chen, M.-H. Baik, and D.J. Mindiola, *JACS*, **133**, 10700, 2012.)



(11.49)

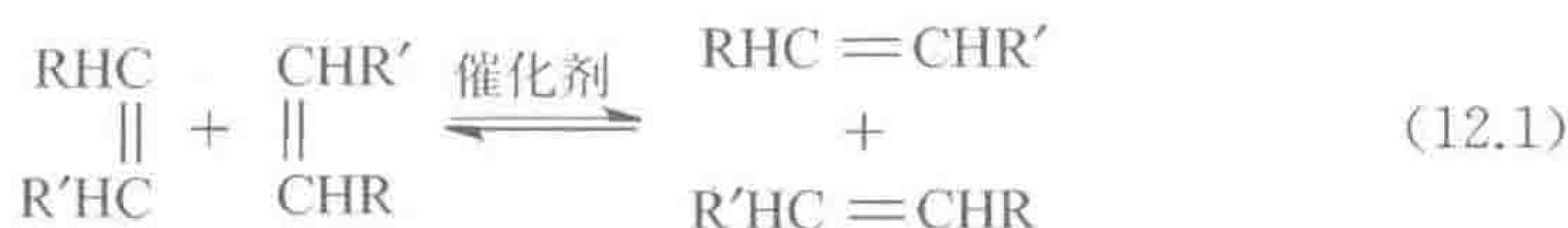
第 12 章
应　用

金属有机催化剂早期的实践应用包括氢甲酰化反应(9.4 节)和 Wacker 工艺(8.3 节)。这里,我们用烯烃复分解反应来继续这一工业主题,目前烯烃复分解反应在有机和聚合物合成以及烯烃聚合方面得到了广泛的应用,其中催化剂对分子结构和所得聚合物性质的控制达到了空前的水平。对 CO 化学通过水煤气转化反应进行阐述,该反应提供了制备 H_2 的途径,因而具有重要的商业价值。其他方面也表现出了实际应用前景,但还有待完善。其中包括催化 C—H 键官能团化,这一领域与绿色化学理念结合而迅速发展,因为我们可以从廉价的碳氢化合物出发,在产生最少废弃物的情况下引入 C—X 官能团。人们对替代能源的兴趣日益增加,开始在能量获取和储存领域提供一系列新的潜在应用。材料及有机合成方面的应用延至第 13、14 章讨论。

12.1　烯烃复分解反应

在这一转化过程中,烯烃例如 RCH ═CHR′的 C ═C 键发生断裂,生成的 RHC 和 R′HC 片段重新分配(式 12.1)[1]。烯烃复分解反应最初在工业界发现[2],且仅能用于简单烯烃,因为早期使用的催化剂不能容忍底物的官能团。

随着对底物容忍性更好、种类更多的催化剂的开发,以及对该反应知识更广泛的传播,烯烃复分解反应在制药、有机和聚合物合成领域被广泛应用于烯烃官能化。Chauvin、Grubbs 和 Schrock 在此领域的工作被授予 2005 年的诺贝尔奖,强调了这一反应的重要性。



$$\begin{matrix} RHC \\ \| \\ R'HC \end{matrix} + \begin{matrix} CHR' \\ \| \\ CHR \end{matrix} \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \begin{matrix} RHC=CHR' \\ + \\ R'HC=CHR \end{matrix} \qquad (12.1)$$

为了使催化剂具有更好的官能团容忍性,向元素周期表的右边移动就变得很有必要。早期的钛催化剂容忍性最差,因为它们优先与杂原子官能团以如下顺序反应:

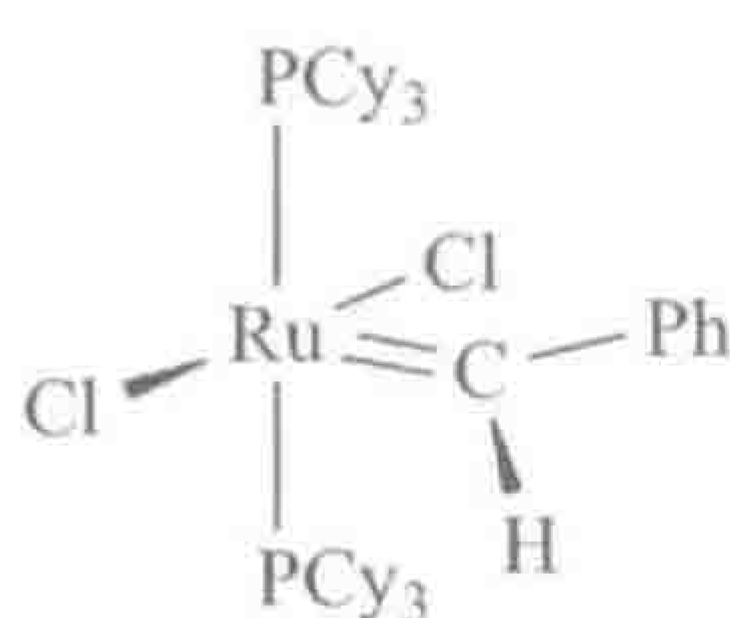


$$RCOOH > ROH > R_2CO > RCO_2R > C=C$$

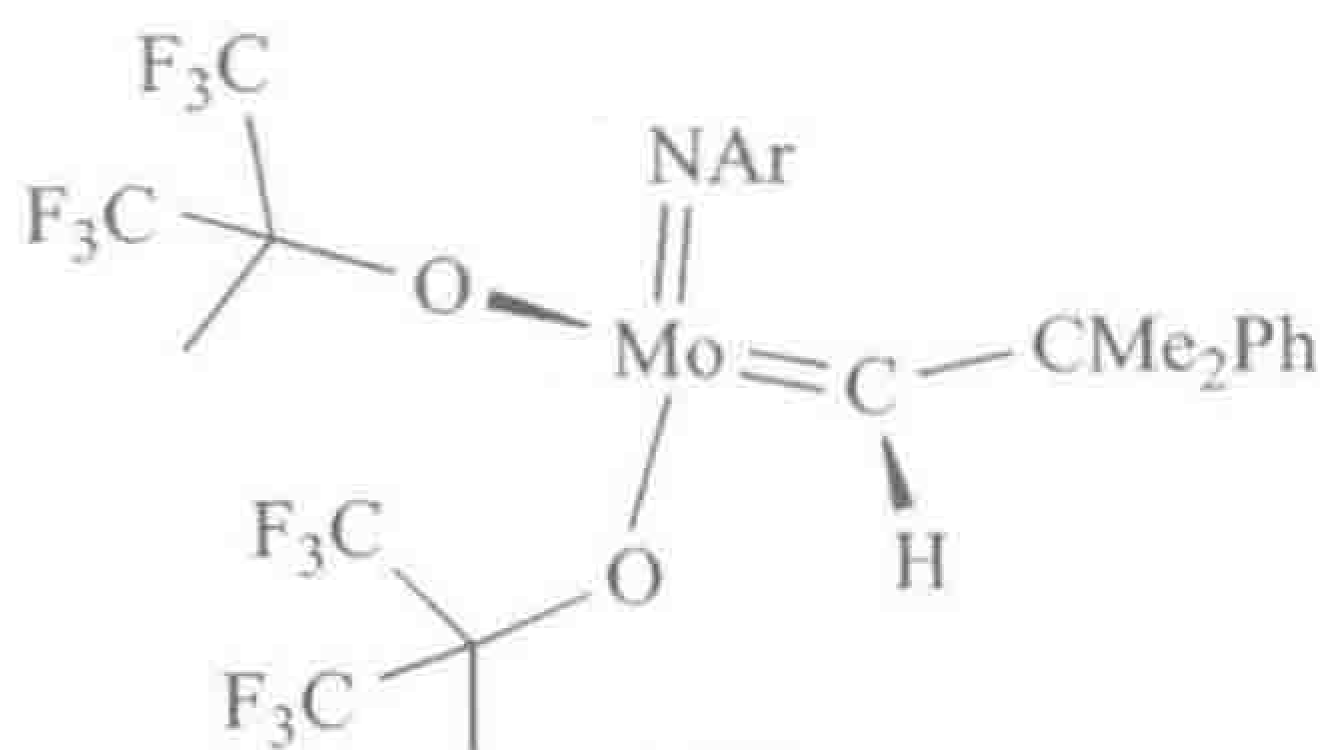
这与前过渡金属的高度亲氧性以及较硬的特性一致。钼和钨催化剂在性质上居中,而软的钌催化剂更倾向于与 C ═C 键而不是杂原子反应,反应顺序如下:



铑金属过于靠右而不能催化烯烃复分解反应——其关键的金属卡宾中间体反而会发生还原消除反应而得到环丙烷。Grubbs 的 Ru 催化剂[1](**12.1**)最容易操作,但一些应用需要使用 Schrock 的更为活泼的钼催化剂[3]。两者均含有催化所必需的关键金属卡宾单元。



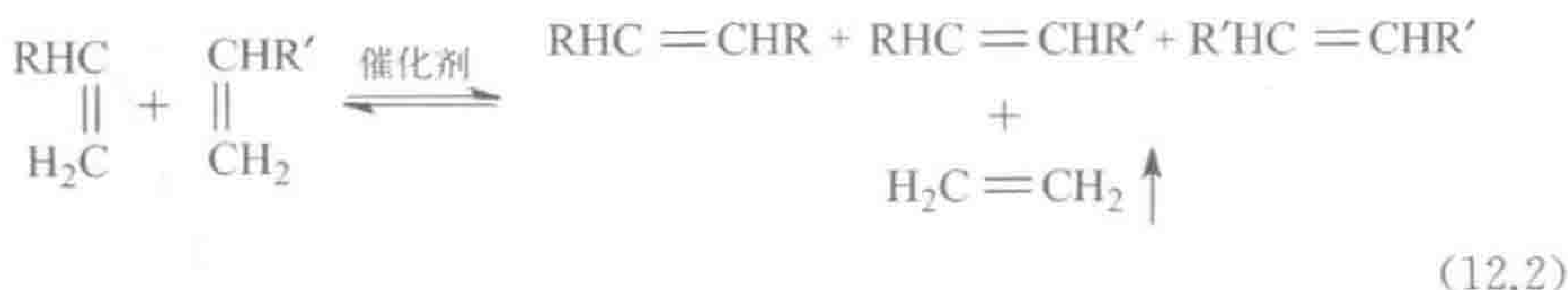
12.1
Grubbs 催化剂



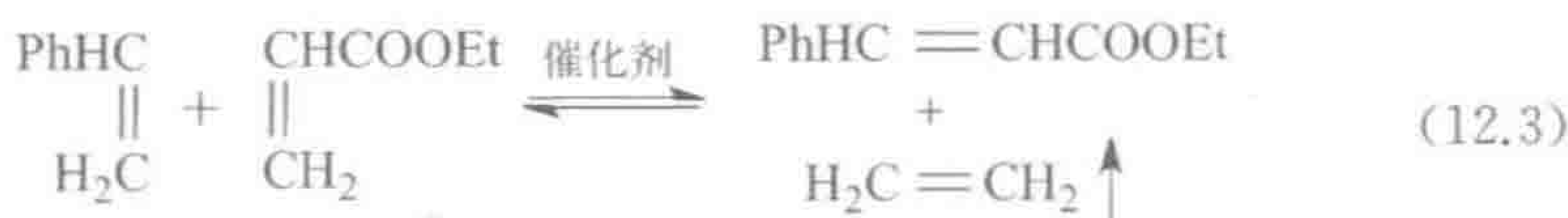
12.2
Schrock 催化剂

根据反应底物和产物,烯烃复分解反应自然地被分成几种类型。除了仅涉及一种烯烃作为反应物的简单复分解反应(simple metathesis,式 12.1),还有两种不同烯烃参与的交叉复分解反应(Cross Metathesis, CM,式 12.2)。CM 反应的常见变体是通过除去其中一种产物,如式 12.2 中挥发性的 C_2H_4,来推动反应向右进行。通过对 R 和 R′基团的选择,可以使交叉产物在动力学上非常有利。比如在式 12.3 中,R 为供电子的烷基或芳基,R′为吸电子基团,交叉产物通过电子推-拉作用而得到稳定。

319

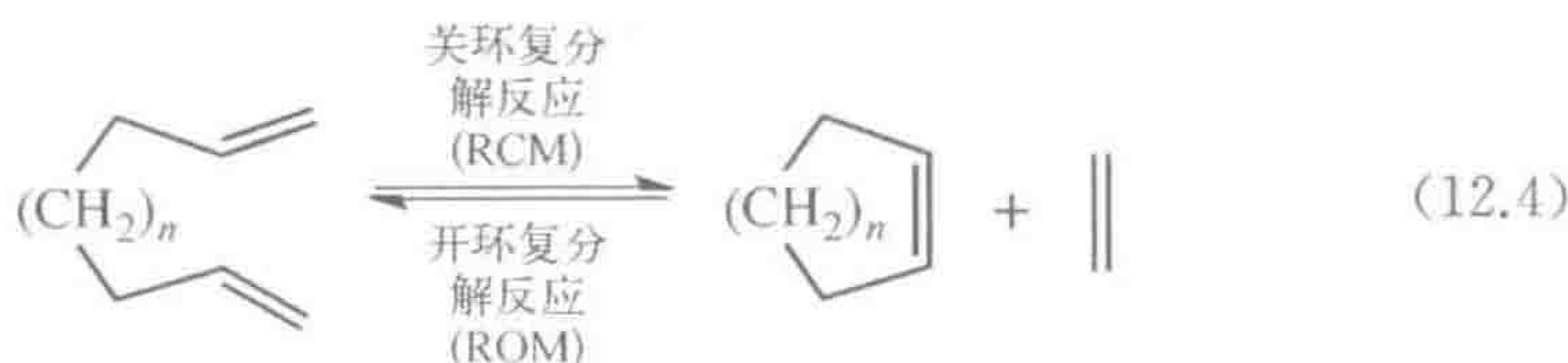


(12.2)



(12.3)

非共轭二烯烃可以发生关环复分解反应(Ring-Closing Metathesis, RCM)(式 12.4),该反应对于形成中等及大环化合物是特别好的方法[1,4]。式 12.4 所示的逆反应为开环复分解反应(Ring-Opening Metathesis, ROM),当存在环张力或者 C_2H_4 大大过量时对开环反应有利。反应结果受式 12.4 的热力学控制,也受关环复分解反应中挥发性 C_2H_4 驱除情况的影响。

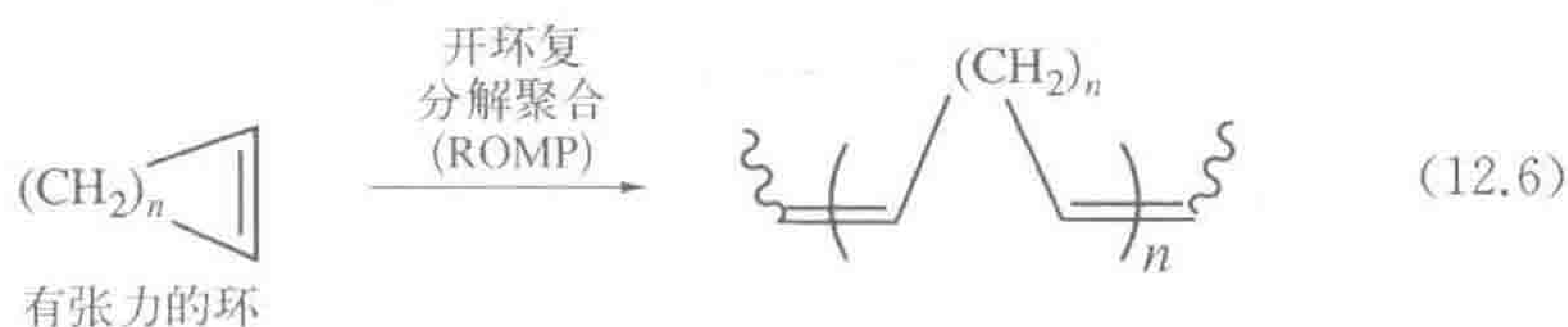


(12.4)

烯烃复分解反应最好的催化剂的效率足以用于烯烃聚合。最著名的两个例子[1]是非环二烯的复分解反应(Acyclic Diene Metathesis, ADMET,式12.5)和开环复分解聚合反应(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP,式12.6),后者由环张力驱动(如降冰片烯的环张力约为15 kcal/mol)。这两类反应被认为是活性聚合反应,因为催化剂在休眠态[$Cl_2L_2Ru=CH—\{P\}$]时仍完全具有活性,这里{P}代表聚合物链。这意味着,当第一种单体A完全消耗后,可以加入第二种单体B形成嵌段共聚物(…AAAABBBB…)。这种聚合物的物理性质完全不同于两种均聚物A_n和B_n的简单混合物或者无规共聚物(…AABABB…)。此外,该类聚合反应对单体官能团的容忍性也很好。



(12.5)

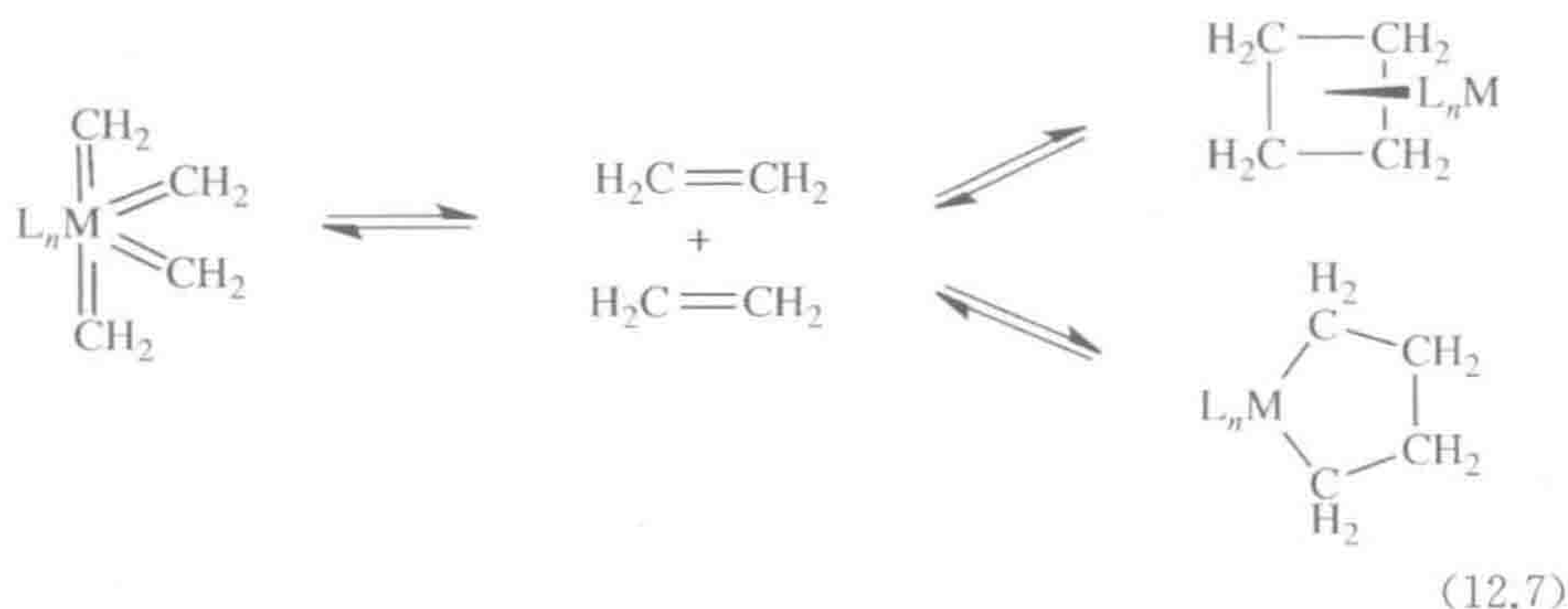


(12.6)

320

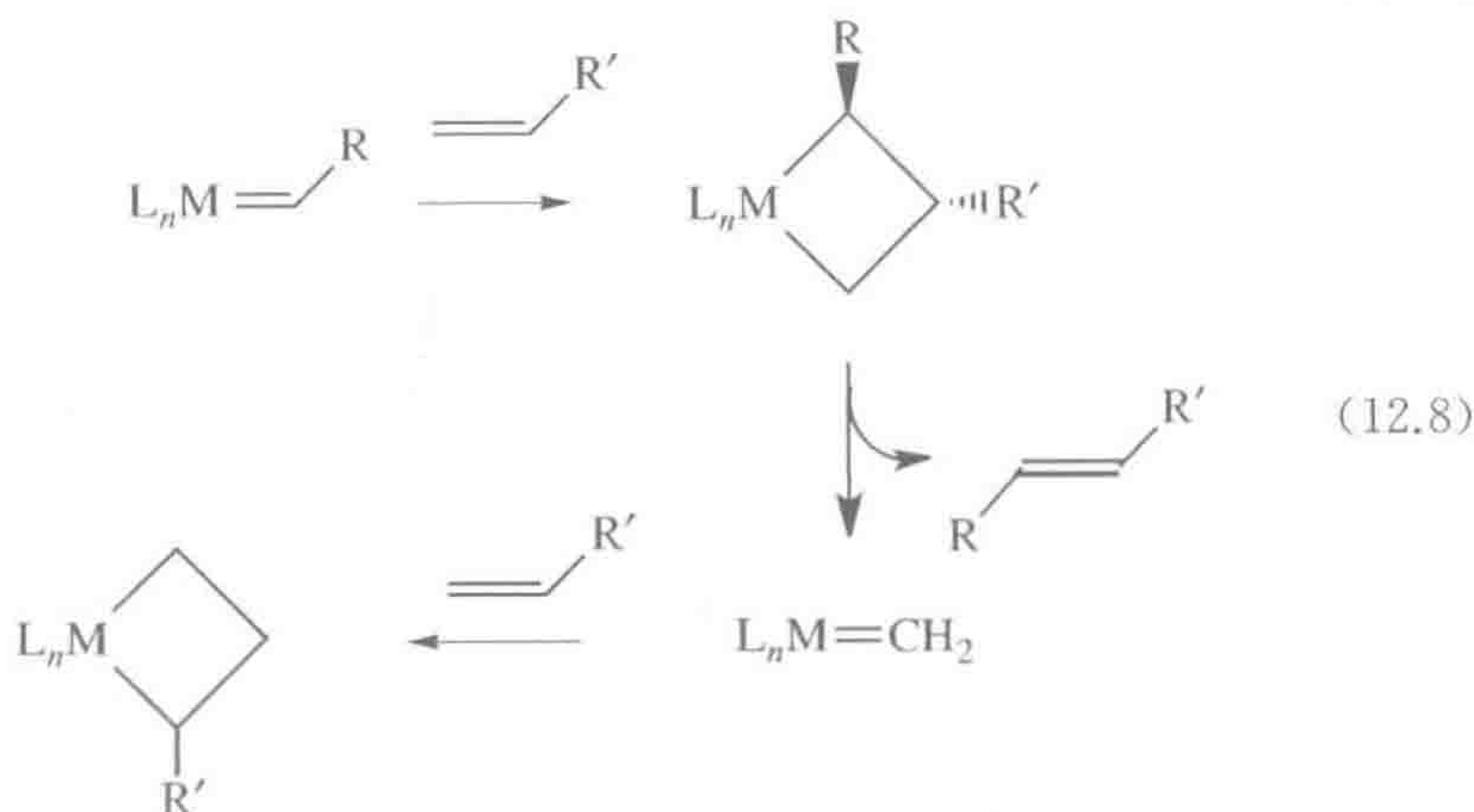
12.1.1 反应机理

在进行最初的研究之后,二十世纪七十年代中期,人们提出了几种反应机理的假设,式12.7中以乙烯的反应为例[5]。有人认为生成了金属环丁烷配合物,但反应中并没有生成环丁烷,另外加入的环丁烷也不参与反应。金属四卡宾配合物$M(=CHR)_4$看起来也似乎有可能。两个烯烃分子的氧化偶联可能形成金属杂环戊烷,但它如何按需要进行重排?这些机理后来被证明都是错误的。而更早(1971年)的一篇文章由于发表在一本聚合物期刊上而完全没有引起金属有机化学界的关注——在这篇文章中Hérisson和Chauvin提出了正确的机理[6]。他们精心设计了一系列“双交叉”实验,排除了在前述所有机理中建议的两种烯烃同时与金属键合的成对机理(pairwise mechanism),而更支持烯烃是一个接一个转化的非成对机理(nonpairwise mechanism)。式12.8即是他们所建议的非成对机理,现在称为Chauvin机理。最初的卡宾与一个外来烯烃作用生成金属杂环丁烷,之后再从不同的方向断裂得到一个新的烯烃和一个与原来不同的卡宾。由于相互之间的位阻排斥作用,R和R′倾向于占据金属杂环丁烷不同的两个面,从而优先生成反式(*E*)-烯烃。



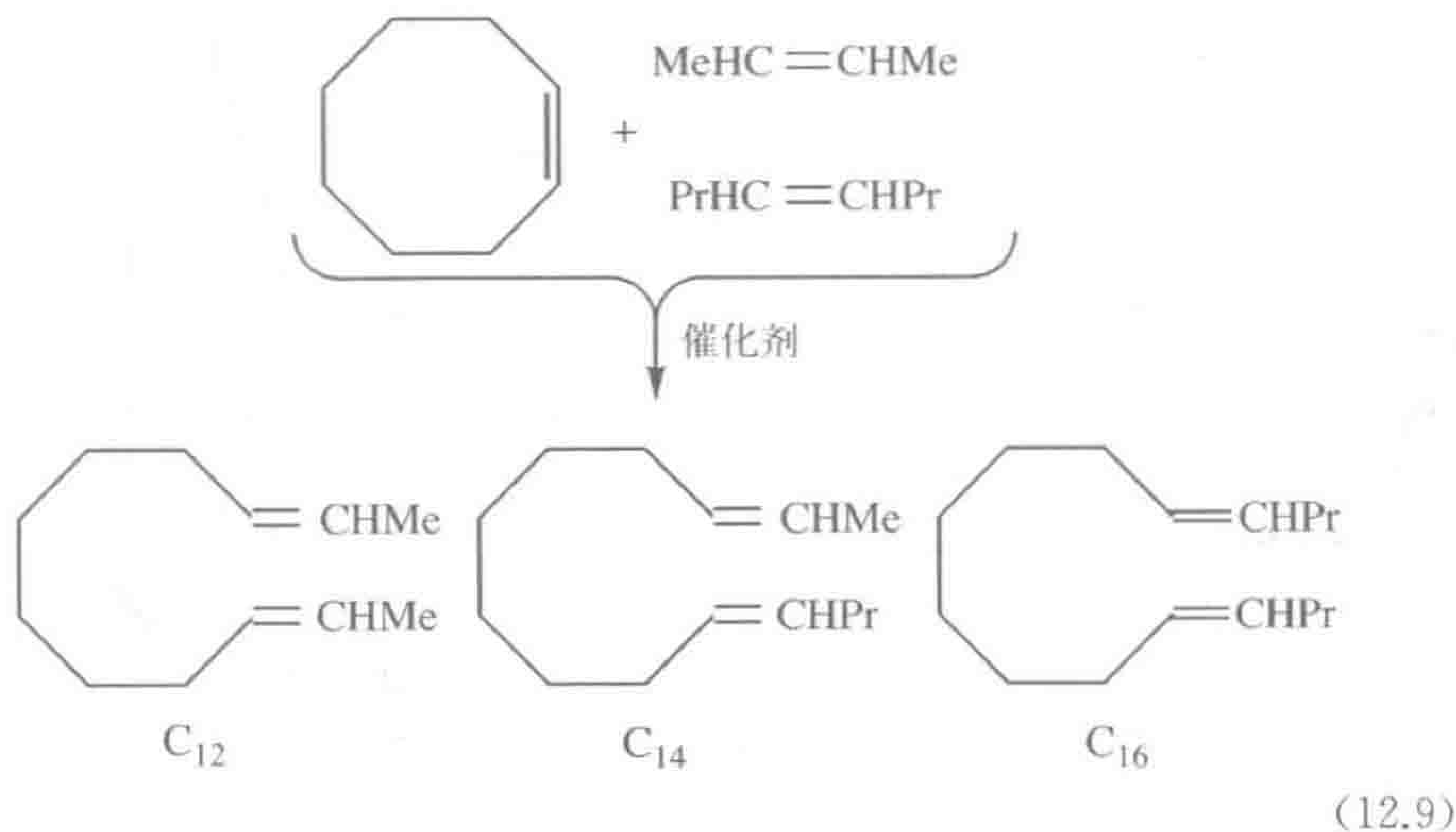
(12.7)

321



(12.8)

关键的双交叉实验如式 12.9 所示，具有比一般交叉实验更为复杂的形式。在成对机理的情况下，反应初期生成的产物只能来自于两种烯烃(如式 12.9 中 C_{12} 和 C_{16} 两种产物)，而不是包含所有三种烯烃片段的双交叉产物。双交叉 C_{14} 产物最初只能通过非成对机理才能生成。之后，无论采取什么机理，双交叉产物都会通过 C_{12} 和 C_{16} 的进一步复分解反应生成。

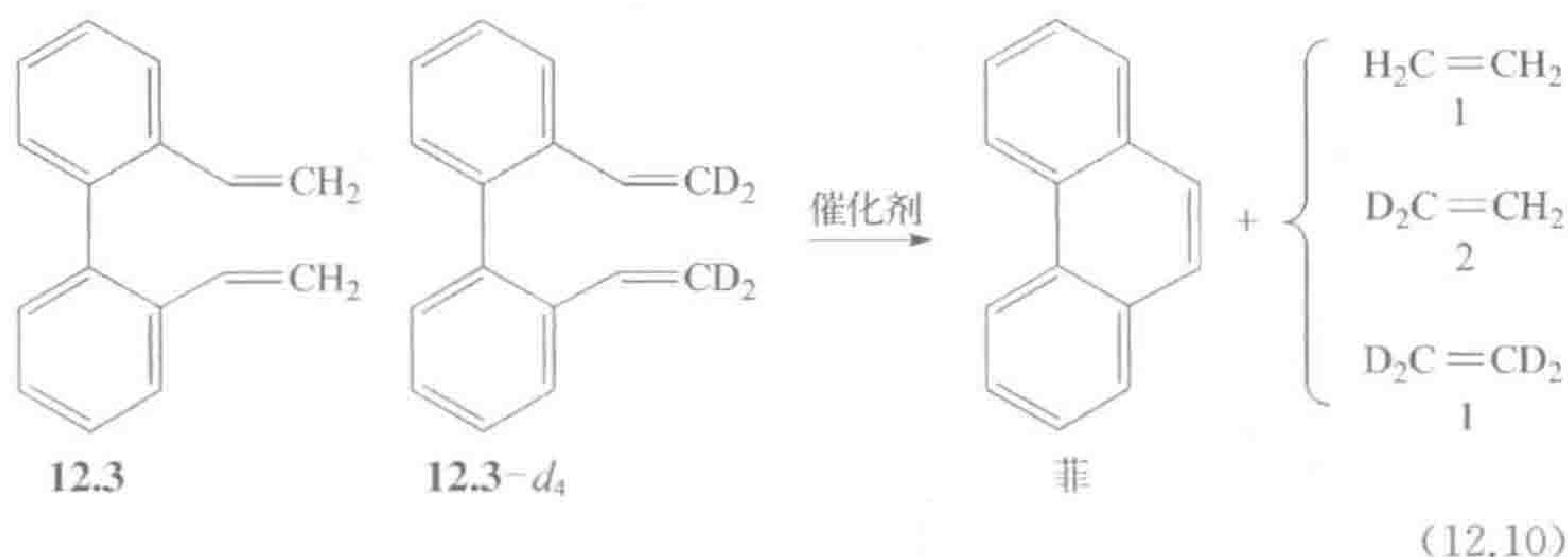


(12.9)

在不同反应时间段确定 C_{12}、C_{14} 和 C_{16} 的量，并将比值[C_{14}]/[C_{12}]与[C_{14}]/[C_{16}]外推至时间零点。如果是成对机理，那么这些比值将是零，因为在反应初期没有 C_{14} 生成。结果显示[C_{14}]/[C_{12}]的外推值为 0.7，反应确实是按照非成对机理进行的；更令人惊讶的是，以 $MoCl_2(NO)_2(PPh_3)_2/Me_3Al_2Cl_3$ 为催化剂，[C_{14}]/[C_{16}]的外推值达到 8.35。

322

与 Werner-Jørgensen 的争论相似(1.3 节)，成对机理的忠实拥护者提出了“黏附烯烃”的假设，认为烯烃牢固地保留在金属中心上，发生多步复分解反应生成 C_{14} 产物，使得这种产物在反应初期就能被检测到。为了验证这一假设，需要设计更为复杂的实验，要保证最初的复分解产物自身不再发生复分解反应，这样才能确保我们能检测到“最初”的反应产物。式 12.10 中，底物 **12.3** 转化成乙烯和菲，这两种产物都不能与使用的 Mo 催化剂进一步发生复分解反应，因此产物中最初的同位素分布能真实地反映出发生一次催化循环后的情况。这一反向的双交叉反应得到了呈统计学 1∶2∶1 分布的乙烯产物 d^0、d^2 和 d^4，证明了非成对机理。然而，直到二十世纪七十年代末期，Chauvin 机理才最终得到一致公认。



(12.10)

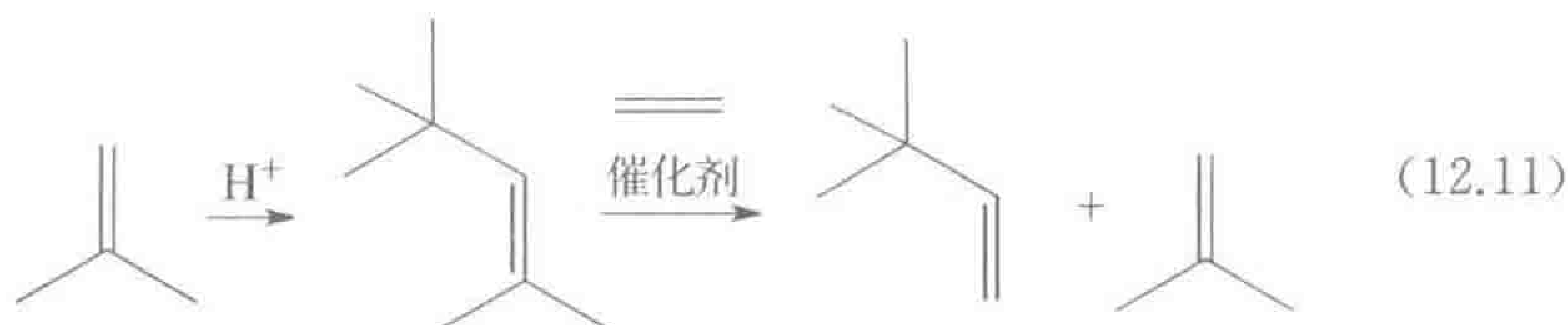
12.1.2 交叉复分解反应的选择性

根据烯烃进行复分解反应的难易情况，可将其分为不同的类型[5a]。类型Ⅰ容易发生同源二聚反应，同源二聚体本身具有反应活性。类型Ⅱ反应活性稍低，其同源二聚体活性很低或没有活性。类型Ⅲ不能发生同源二聚反应，但可以与另一种活性更高的烯烃发生交叉复分解反应。类型Ⅳ没有反应活性。烯烃属于何种类型取决于催化剂：例如，对于第一代催化剂 $RuCl_2(PCy_3)_2(CHPh)$，1,1-二取代烯烃属于第Ⅳ类，而对于反应性更高的第二代催化剂如 **11.28** 来说，则属于第Ⅲ类；类似地，对于第一代催化剂苯乙烯属于第Ⅱ类，而对于第二代催化剂则属于第Ⅰ类。通过选择属于不同类型的烯烃可以实现选择性交叉复分解反应，例如，使用第二代催化剂，苯乙烯和 $Me_2C{=}CH_2$ 有望进行选择性交叉复分解反应。属于同种类型的烯烃则有望生成接近统计学分布的所有可能产物的混合物。

323

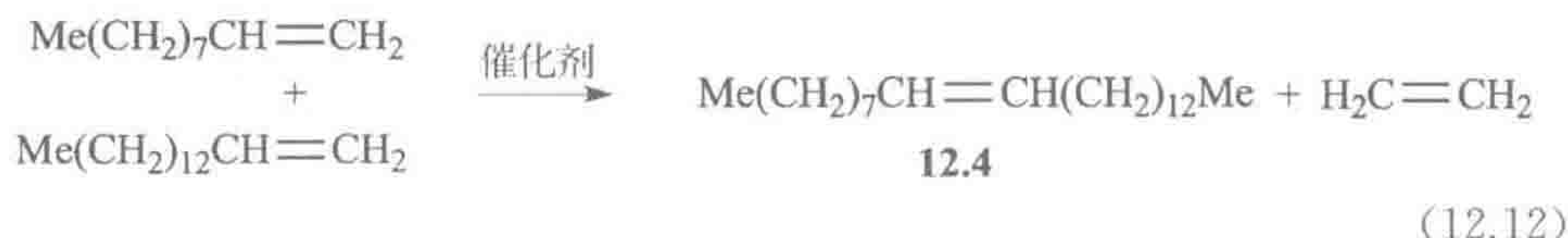
12.1.3　商业应用

新己烯的生产工艺，首先是异丁烯在酸催化下发生二聚反应，接着与乙烯进行复分解反应得到新己烯，并重新生成异丁烯[7]，新己烯是生产合成麝香的中间体。



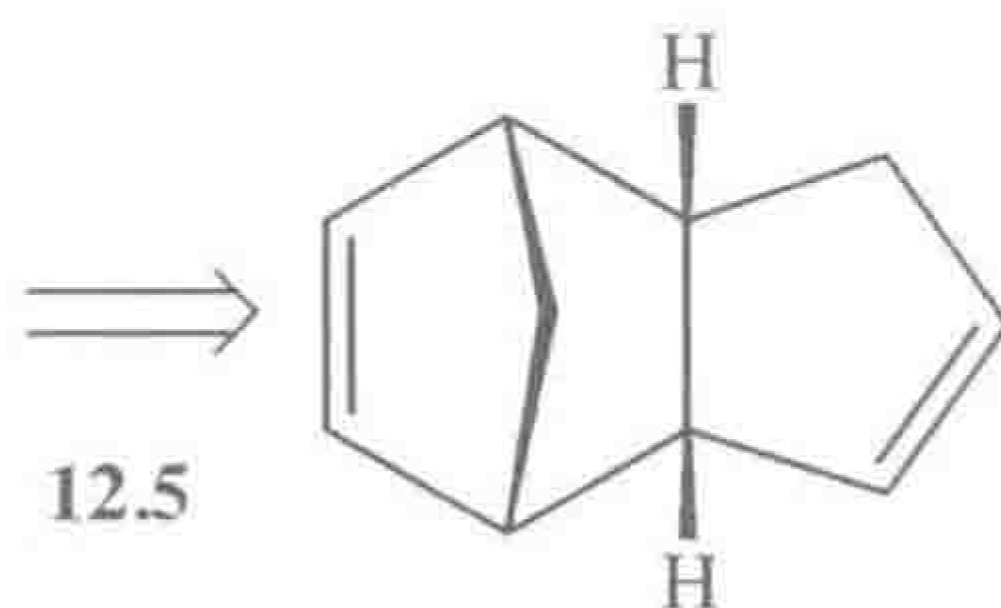
(12.11)

家蝇信息素 **12.4** 的商业合成说明了通过除去易挥发烯烃产物(该反应中是乙烯)来驱动复分解反应进行的技术；不想要的非交叉产物可以通过蒸馏很容易地分离除出。遗憾的是，烷基铝助催化剂的使用严重限制了该体系所能容忍的官能团范围。



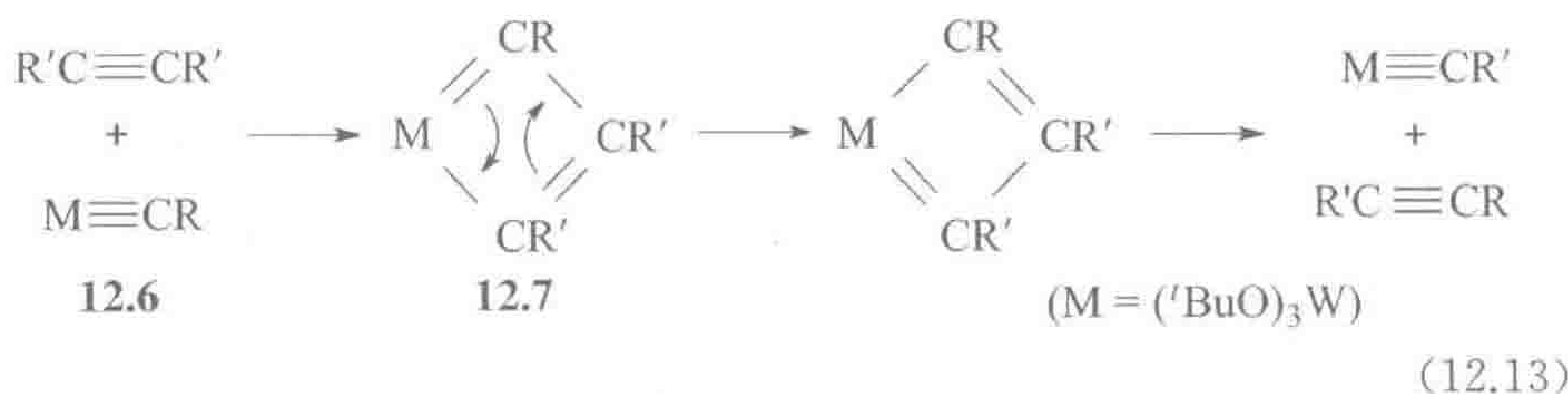
(12.12)

使用 Grubbs 复分解催化剂也可以实现特种高分子的商业合成。通过双环戊二烯的 ROMP 反应可以得到聚双环戊二烯。反应中，结构 **12.5** 箭头所示处 C═C 键具有较大的张力，首先发生聚合；单体中存在的第二个 C═C 键可以发生一些交联反应，赋予材料异常高的强度，甚至在几厘米的范围内能让子弹停止！研究证明直接反应注射成型是可行的，即可将单体和催化剂注入加热的模具里直接当场形成器件。这种聚合物目前已被用来制造体育设备，其他的几种商业应用也在酝酿之中。



在配合物诸如$(^tBuO)_3W{\equiv}C(^tBu)$(**12.6**)的催化下，炔烃也能发生交叉复分解反应；很明显，反应中经历了式 12.13 中所示的钨杂环丁二烯活性物种 **12.7**[8]。

324



(12.13)

烯烃复分解反应在下一节讨论的SHOP工艺和ROMP(式12.6)中也起着至关重要的作用。

12.2 烯烃的二聚、低聚和高聚反应

标题中的反应都依赖于烯烃对催化剂M—C键重复进行1,2-插入所实现的链增长反应,只是链增长的程度有所不同(式12.14),这主要取决于催化剂和反应条件。二聚反应只需要一次这样的插入反应,低聚反应需要多至五十次,超过五十次的烯烃插入反应则认为生成了真正的高分子聚合物。

催化剂 → 二聚体 → 低聚物 n=3~100 → 聚合物 n=100+

(12.14)

烯烃聚合反应是商业应用中最重要的催化反应之一,是高分子和材料科学领域的重要进展。使两位科学家在1963年获得诺贝尔奖的Ziegler-Natta催化剂,每年被用于合成超过5 000万吨的聚乙烯和聚丙烯。无论是完全均相的体系还是负载型的非均相体系,这些催化剂被认为具有相似的作用机制。与需要在200℃及1 000 atm条件下进行的热聚合相比,Ziegler-Natta催化剂如$TiCl_3/Et_2AlCl$,在25℃、1 atm的温和条件下即具有催化活性。不仅反应条件更温和,其所得产物也具有更少的支链。线性低密度聚乙烯(LLDPE)也由此实现了商业化。丙烯在热聚合时得不到有用的聚合物,使用Ziegler-Natta催化剂则得到高结晶度的立体规整聚合物**12.8**。

结构更明确的均相催化剂通常具有通式$[LL'MCl_2]$(M=Ti、Zr或Hf),其中L和L′代表一系列基于C-或N-给电子体的配体。最初,由于L和L′是各类环戊二烯基,它们被称作茂金属催化剂(metallocene catalyst)。后来随着研究的进展,涉及了更大范围的其他类型的配体,故而现在将它们统称为单活性中心催化剂(single-site catalyst)。负载在Al_2O_3上的Cr系Phillips催化剂,其催化行为也类似。

这些催化剂对高分子工业产生了革命性的影响,通过改变配体L和L′可以对聚合物的微观结构——高分子链上原子的连接方式,以及高分子的分散性——链长的分布情况进行精致的控制。催化剂的结构控制了最终聚合产物的物理性质,从而影响到其实际的应用。茂金属聚合物可以被设计成非常坚韧的材料或者是弹性体,它们或者是易于热封的,或者具有优异的光学性能,或者具有好的加工性能,因此在许多领域代替了价格更昂贵的聚合物,如聚氨酯。它们在经济上的优势来自于乙烯及丙烯单体的廉价性。在茂金属催化剂

出现之前无法以纯品形式合成得到的间规聚丙烯(**12.9**),比其他结构的聚丙烯具有更好的柔韧性和更高的透明度,已用于食品储存包装膜和医药应用领域。

12.2.1 催化剂的活化

Kaminsky 发现,Cp_2ZrCl_2必须先用甲基铝氧烷(MAO, $[MeAlO]_n$)进行活化,后者由 $AlMe_3$ 部分水解得到。首先 Cp_2ZrCl_2 被 MAO 甲基化得到 Cp_2ZrMe_2,接着 MAO 攫取一个 Me^-形成 14e 的活性物种$[Cp_2ZrMe]^+$,其由"非配位性"的$[Me\{MeAlO\}_n]^-$抗衡离子稳定。通过质谱研究,对 MAO 的具体结构有了一些了解;其中一种组分为$[(MeAlO)_{21}(AlMe_3)_{11}Me]^-$[9]。



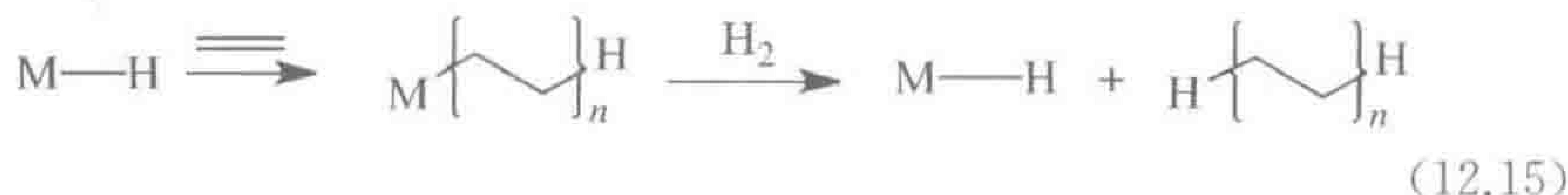
12.8 等规



12.9 间规

12.2.2 微观结构

茂金属催化剂催化所得聚乙烯具有严格的线性结构,没有支链,称作线性低密度聚乙烯(Linear Low-Density Polyethylene, LLDPE)。其他催化工艺倾向于得到支化聚乙烯,性能较差。如果需要较短的聚合物链,可在体系中通入 H_2通过异裂反应(式 12.15)进行切断。



(12.15)

326

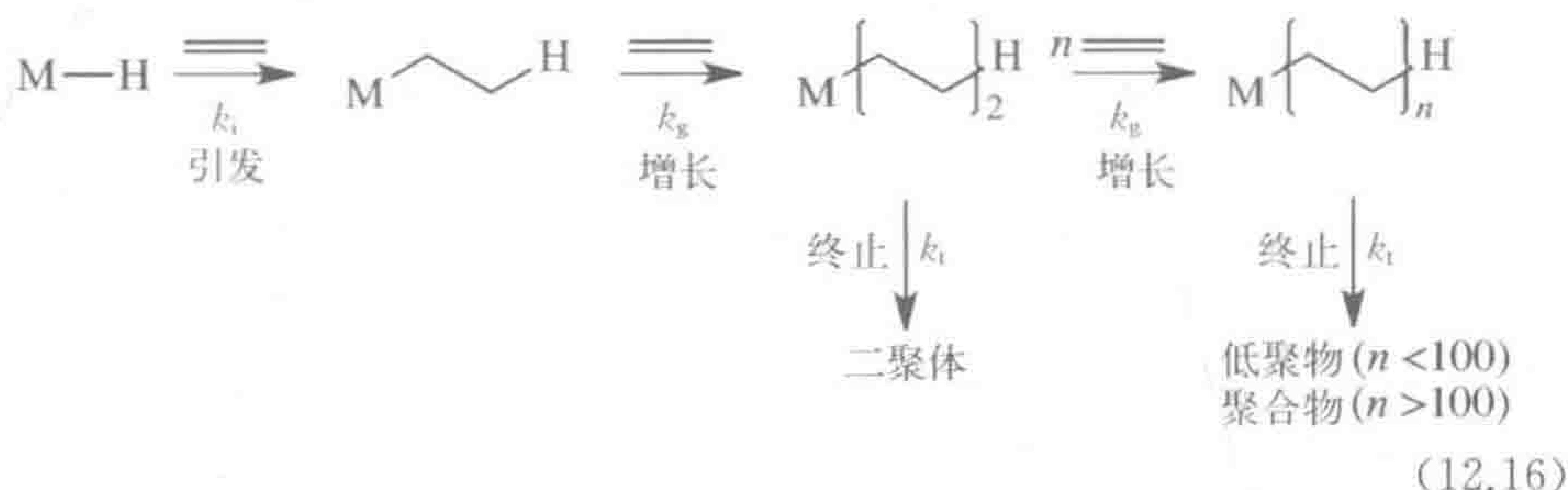
茂金属催化剂得到的聚丙烯几乎具有完美的头尾相连结构。等规聚丙烯(**12.8**)中甲基的排列方式使得高分子链呈螺旋式棒状结构。这些棒状聚合物是手性的,形成等规聚丙烯的催化剂也是手性的。由于通常使用外消旋的催化剂,因此两种手性的棒状高分子也等量存在。

间规聚丙烯没有手性,是由没有手性的催化剂得到的。其主链倾向于采取平面"之"字形构型(**12.9**)。

12.2.3 机理

烯烃的二聚、低聚及高聚均基于 Cossee-Arlman 机理,即烯烃重复 1,2-插入增长聚合物链的 M—C 键(图 12.1)[10]。这三类聚合仅在于它们的 k_g/k_t 比值不同,即通过插入进行的链增长(k_g)与通过 β-消除发生的链终止(k_t)的相对速率不同。如果链终止反应非常有效,k_g/k_t 很小,我们能观察到二聚反

应；如果 k_g/k_t 大一点就得到齐聚反应，如接下来要讨论的 SHOP 工艺中的；如果 k_g/k_t 非常大，就会发生真正的高聚反应，如在 Ziegler-Natta 和茂金属催化的反应中。尽管我们分开讨论这些反应，但它们的机理密切相关(式 12.16)。



(12.16)

不同于乙烯转化为线性聚乙烯(PE)，丙烯聚合得到聚丙烯(PP)的过程引入了复杂的立体化学问题，因为我们能得到 **12.8**、**12.9** 或者无规聚合产物。令人惊奇的是，许多茂金属催化剂可以实现间规聚丙烯的选择性合成。为了了解其原因，我们需要知道 d^0 $[Cp_2ZrR]^+$ 具有锥体结构(图 12.1 中 **12.12**)[11]，如同 d^0 WMe_6 具有棱柱型结构一样(3.1 节)。接下来，我们需要假设在每次插入后锥体发生翻转，使聚合物链从一侧转移到另一侧，就像刮水器一样。因此，第 n 个插入的烯烃占据了与第 $n-1$ 或 $n+1$ 个插入烯烃相反一侧的结合位点——一旦发生插入反应，新生成的 M—C 键会出现在另一侧的结合位点处(图 12.1)。

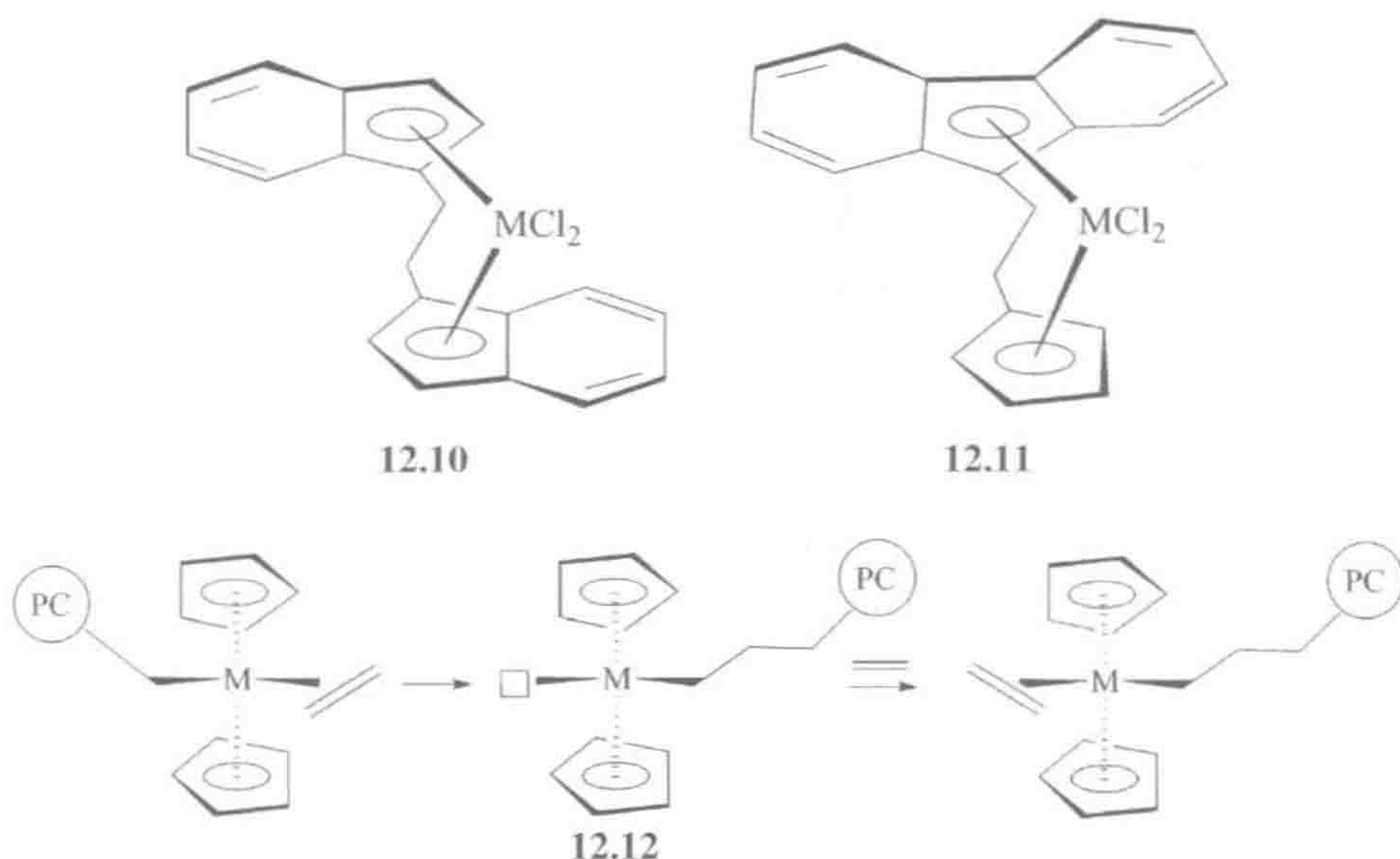


图 12.1　茂金属催化剂催化烯烃聚合的刮水器模型。每一次插入反应导致与聚合物链(PC)相连的 M—C 键在锥型中间体 $[Cp_2ZrR]^+$ 的两侧交替移动。空白方块表示 $[Cp_2ZrR]^+$ 中的空配位，下一个插入的烯烃在此处结合

在催化剂 **12.10** 中,每个结合位点局部都具有手性,但由于整个分子具有 C_2对称性,它的两个结合位点具有相同的局部对称性。丙烯单体在两侧以相同的方式插入,形成等规聚丙烯 **12.8**。在催化剂 **12.11** 中,每个结合位点同样是局部手性的,但是由于整个分子具有平面对称性,两个结合位点具有相反的局部手性。丙烯单体连续以两种可能的方式在两个位点交替插入,从而形成间规聚合物 **12.9**。

计算工作揭示了这两类催化剂中关键中间体丙烯配合物的可能结构。在手性等规催化剂 **12.10** 中,甲基倾向于处于如图 12.2(上)所示位置,这样下一个丙烯以相同的手性进入并经相同的前手性面(图中为 *re* 面)配位。而在非手性的间规催化剂 **12.11** 中,与前述刚好相反,下一个丙烯以相反的手性进入并经另一前手性面配位(先前是 *re* 面的话,则经 *si* 面)。

328

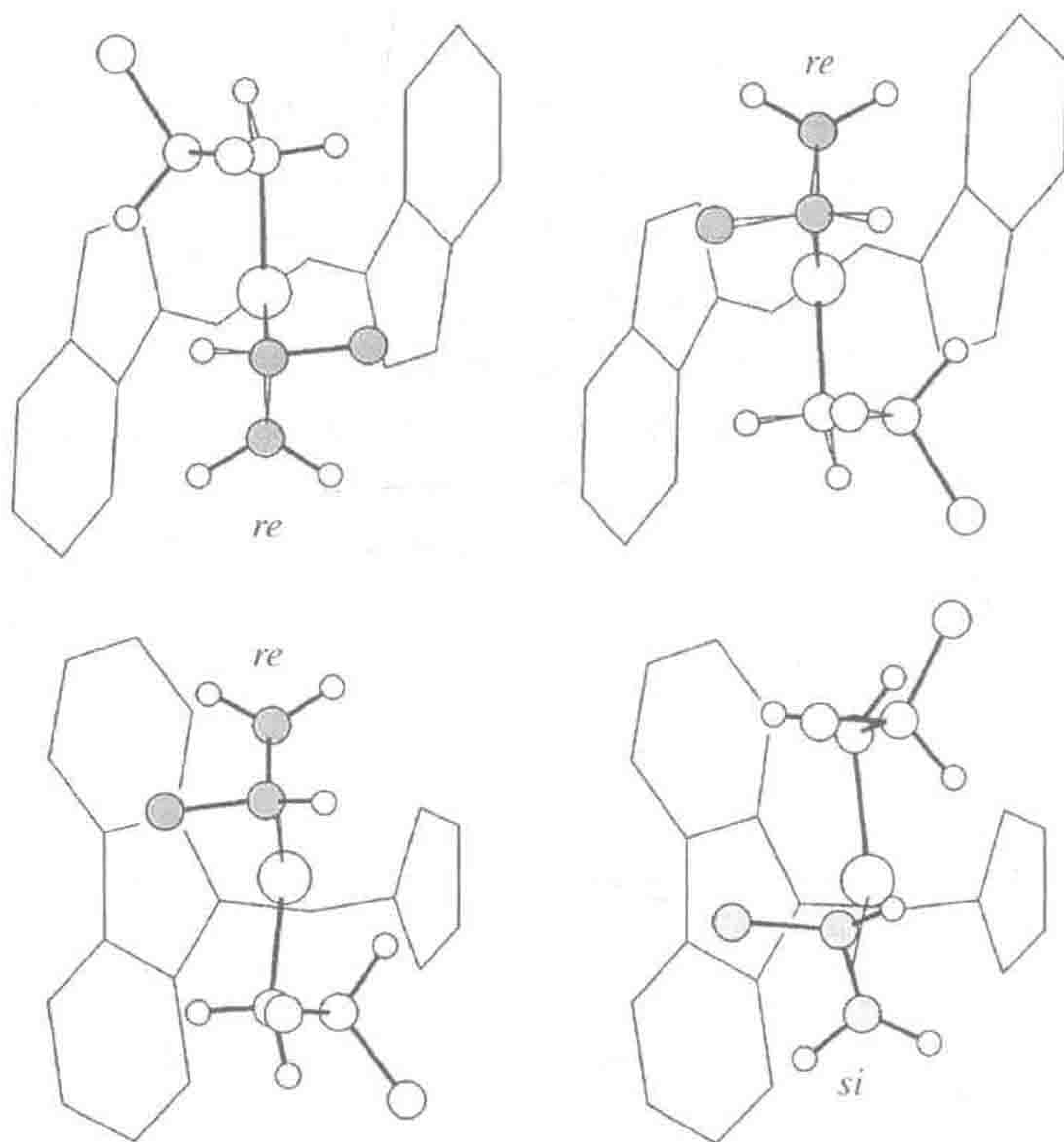


图 12.2 手性茂金属催化剂 **12.10**(上)使丙烯(阴影部分)通过相同的 *re*-面交替键合而生成等规聚合物。非手性茂金属催化剂 **12.11**(下)使丙烯通过相反的方式,先 *re* 后 *si*,交替键合生成间规聚合物。(来源:Brintzinger et al., 1995 [64]。引用已得到 Wiley-VCH 的许可)

Cossee-Arlman 机理涉及了 C═C 双键插入增长聚合物链的 M—C 键,这一机理看起来普遍适用。对于 Ziegler-Natta 催化剂,这一插入反应远远快于许多可以分离得到的 18e 金属烷基烯烃配合物,因为关键中间体,例如 16e 的

$[Cp_2ZrMe(C_2H_4)]^+$，其配位不饱和性显著加速了这一反应。烷基与金属发生抓氢(agostic)作用，并旋转使 R^- 配体的孤对电子朝向烯烃，从而有利于插入反应（修正的 Green-Rooney 机理）。理论研究表明在模型中间体 $[Cp_2ZrMe(C_2H_4)]^+$ 中 CH_3 与金属有抓氢作用(图 12.3 左)，而这正是这一物种形式上的 16e 构型所允许的。甲基的主轴(C_3 轴)偏转 40°，使得 CH_3 的 sp^3 杂化轨道朝向烯烃。在插入的过渡态(图 12.3 右)，该偏转值增加至 46°。

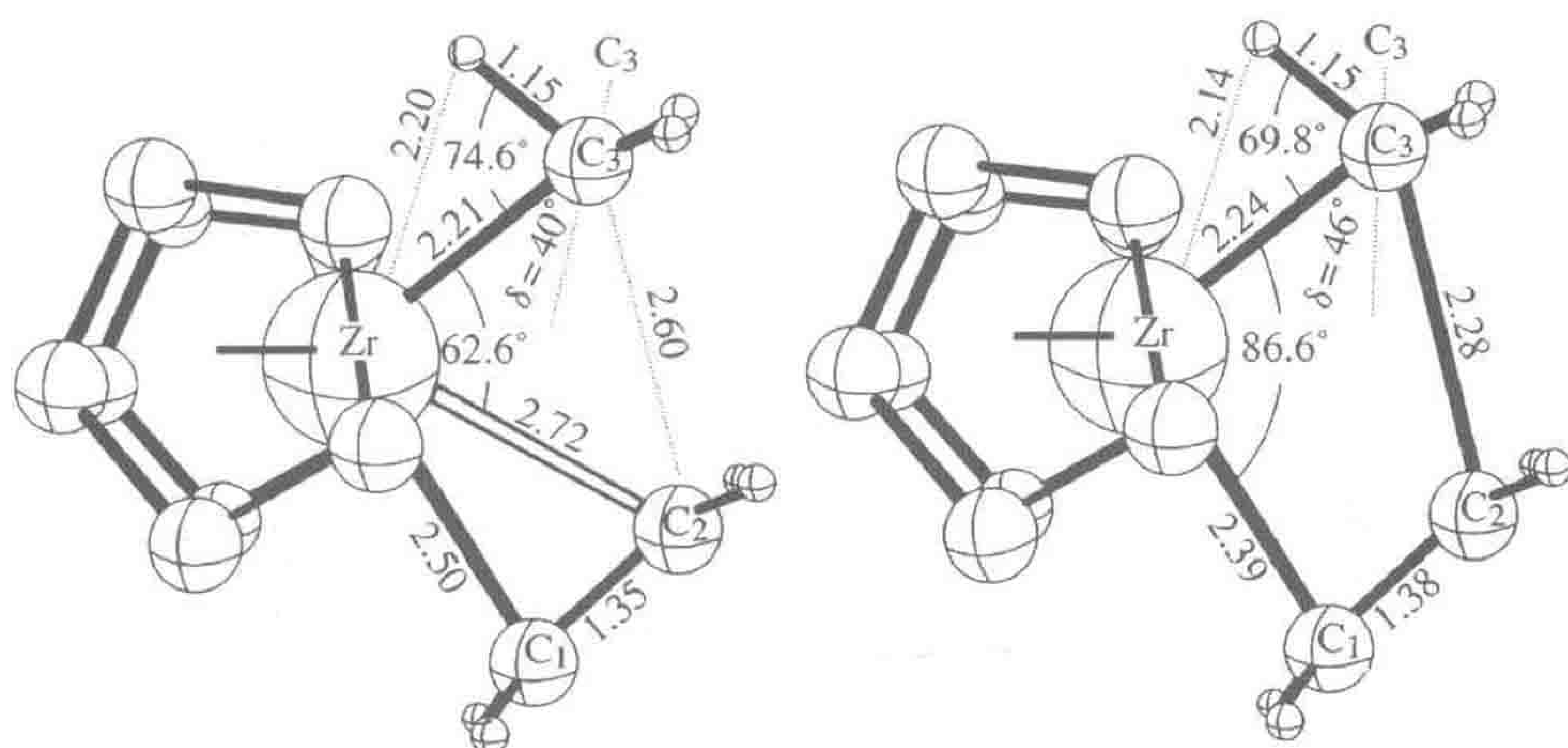
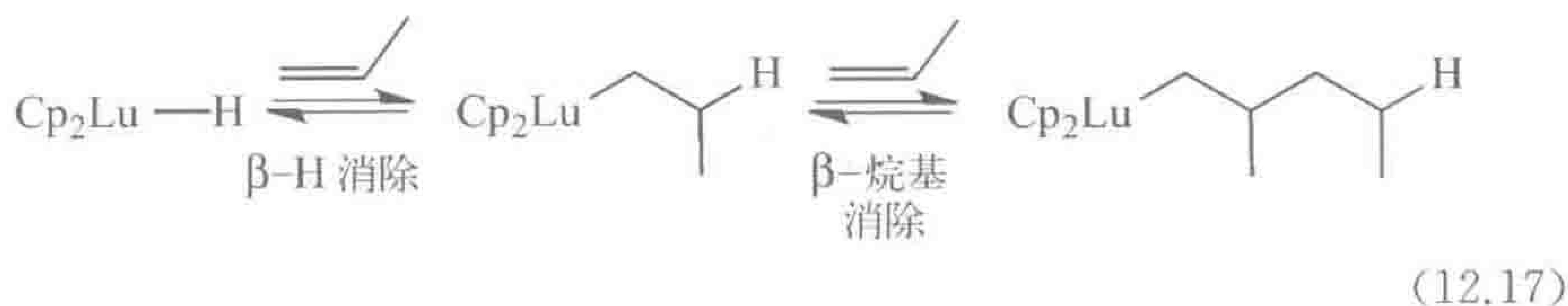


图 12.3　显示出抓氢甲基的模型中间体 $[Cp_2ZrMe(C_2H_4)]^+$ 结构(左)。在过渡态(右)中甲基更加倾斜。Ziegler 及同事通过 DFT 计算方法得到这一结果。(来源：Fan et al., 1995 [65]。引用已得到美国化学会许可)

在 f 区金属催化剂中，可以逐步观察到烯烃连续插入到 Lu—R 键中(式 12.17)。烯烃不仅发生插入反应，其逆反应烷基的 β-消除以及常规的氢的 β-消除反应也可以观察到。对 d 区金属来说，这种烷基的 β-消除反应通常不太可能发生，但由于 f 区金属 M—R 的键能较大，使得烷基消除反应足够有利而与 β-H 消除反应发生竞争。



(12.17)

12.2.4 SHOP 低聚反应

大多数后 d 区金属倾向于发生 β-消除反应，因此它们较高的 k_t 往往导致烯烃的二聚或低聚，而不是聚合。Shell 高级烯烃工艺(Shell Higher Olefins Process, SHOP)基于 Keim 发明的均相镍催化剂(图 12.4)[12]。这些催化剂使乙烯发生低聚反应，得到各种链长的 1-烯烃(如 $C_6 \sim C_{20}$)。反应中插入反

330

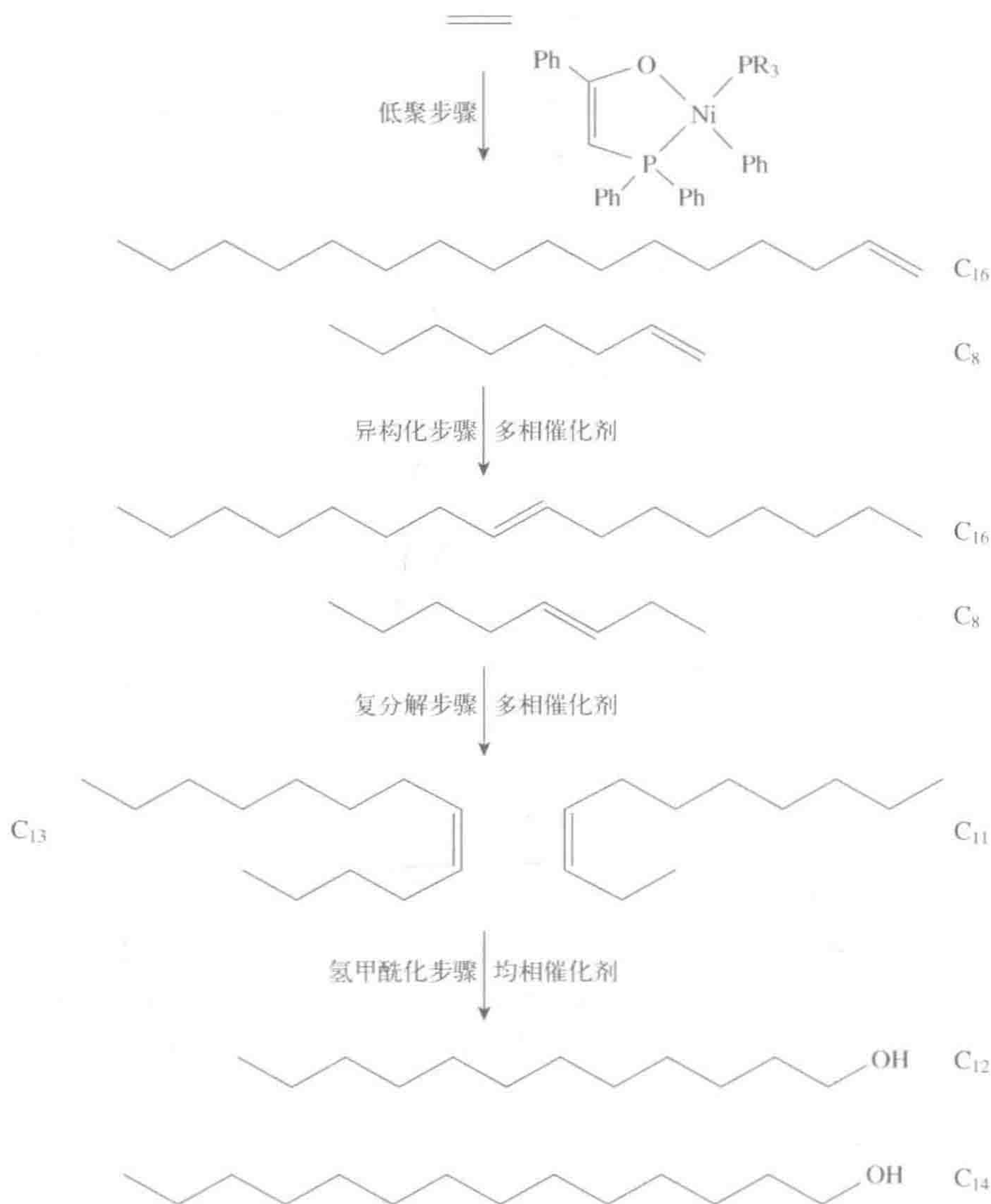


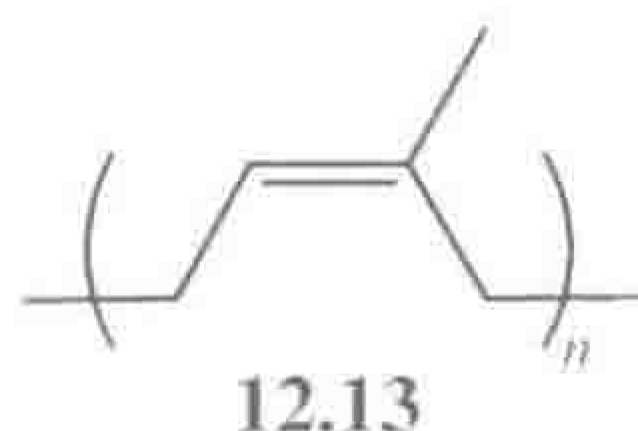
图 12.4 在 Shell 高级烯烃工艺(SHOP)中，Keim 的镍催化剂得到不同链长的 1-烯烃。后续步骤允许控制链长以使 C_{10}～C_{14} 产物的量最大化。最后，SHOP 烯烃往往用于氢甲酰化反应，如第 9 章所讨论的，该反应中内烯烃很大程度地转化为线性产物

331

应速率比 β-消除快，但并不是压倒性的。C_{10}～C_{14} 组分是非常有用的工业原料；例如，用于氢甲酰化反应得到 C_{11}～C_{15} 的醇，在清洁剂制造中很有用。SHOP 工艺得到的产物链长分布较宽，这意味着含有很多更长的($>C_{14}$)和更短的($<C_8$)非 C_{10}～C_{14} 组分。图 12.6 显示了该工艺如何通过设计异构化反应和复分解反应来控制链长，从长链和短链的烯烃生产出更多的 C_{10}～C_{14} 组分以减少废弃物。该过程中也有 C_{10}～C_{14} 的内烯烃形成，但没关系，因为甚至内

烯烃的氢甲酰化反应也能得到线性的醇，具体见 9.4 节讨论。对于 SHOP 工艺中的异构化反应和复分解反应步骤，均相催化剂是强有力的竞争者，但在实际生产中采用的是多相催化剂。目前有几家工厂采用此法进行生产，年产量高于 10^7 吨。

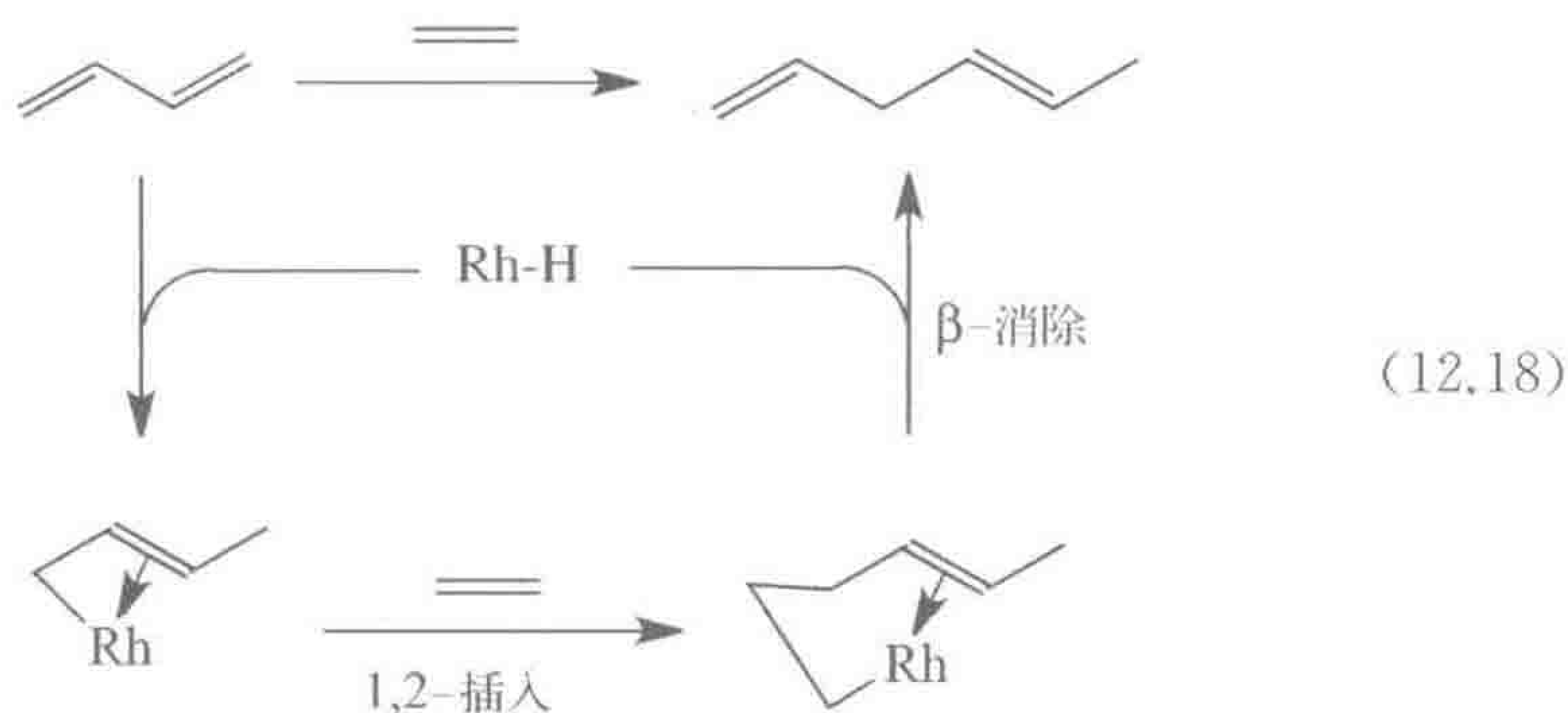
另一个商业上重要的反应是杜邦公司的 1,4-己二烯合成法。通过与乙烯和丙烯共聚转化成合成橡胶，聚合物仍具有不饱和度。在天然橡胶即 2-甲基丁二烯的聚合物 **12.13** 中也存在不饱和度，这是弹性体特性以及进行硫化所必需的，后者即用 S_8 处理、通过 C—S—C 单元对聚合物链进行交联，可大大增强材料的强度。



12.13

1,4-己二烯是通过乙烯和丁烯在 $RhCl_3$/EtOH 催化剂催化下发生共二聚反应得到的(式 12.18)。催化剂对反-1,4-己二烯产物的选择性为 80%。如果考虑反应中可能生成的所有不同的二聚体，该选择性已经非常优异了。人们认为催化剂是 Rh—H 物种，是由 $RhCl_3$ 被乙醇溶剂还原所得(3.2 节)。它与丁二烯作用主要得到 *anti*-甲基烯丙基(巴豆基)中间体，接着乙烯分子选择性插入到该中间体没有取代的一端。产物中顺/反异构体的比例很可能取决于巴豆基中间体两种异构体的比例。往体系中加入配体如 HMPA 能显著提高对反式二烯烃的选择性。增加金属中心的立体位阻，就可能更倾向于巴豆基配体的顺式异构体而不是位阻更大的反式异构体。铑氢化物也是一种异构化催化剂，所以 1,4-己二烯也被转化为不需要的共轭 1,3-异构体。通常解决这一问题的办法是使反应仅达到低的转化率，这样副产物的量就可以保持在最小值。由于底物比产物更易挥发，因此很容易回收循环使用。

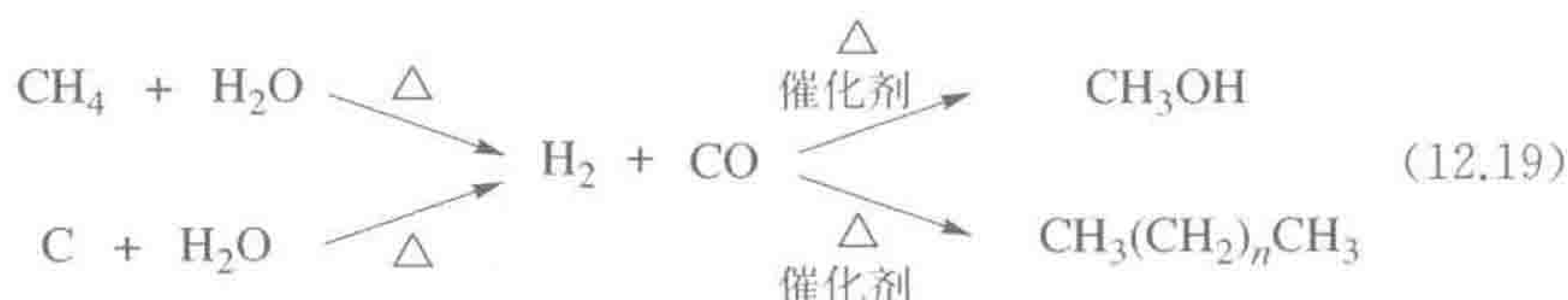
332



(12.18)

12.3 CO和CO_2的活化

现在大多数商品化的有机化学品是由石油炼制的产品乙烯制造得到的。在接下来的几十年里，我们可能会转向其他碳资源来制造这些化学品。煤或天然气(CH_4)都能用水蒸气转化成称为"水煤气"或"合成气"的CO/H_2混合物，这种混合物在各种非均相催化剂的作用下又可以转化成甲醇和烷烃燃料(式12.19)。特别是在非均相催化剂催化下，Fischer-Tropsch反应可将合成气转化为长链烷烃的混合物以及醇[13]。



(12.19)

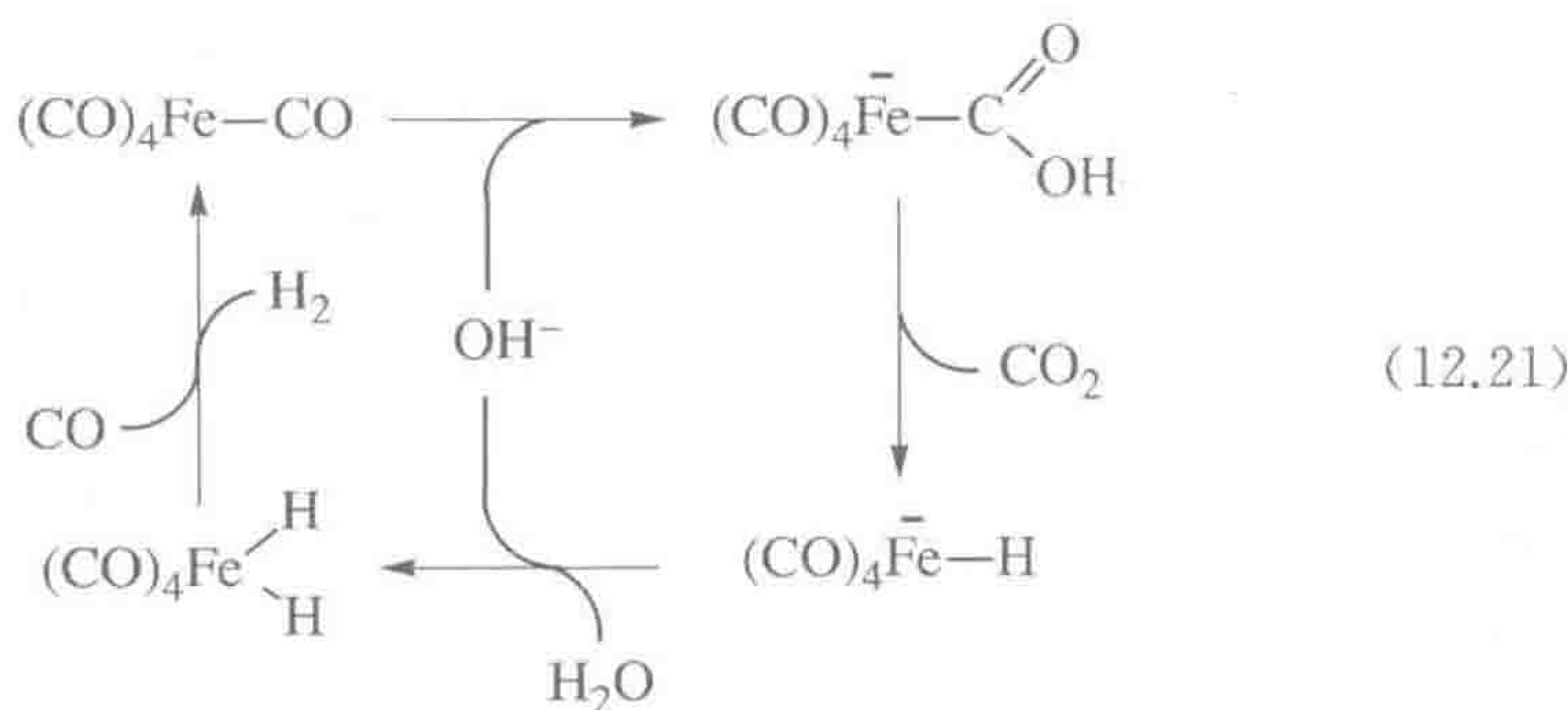
12.3.1 水煤气转化

合成气中H_2和CO的比例取决于生产时的反应条件，但最初的比例通常接近1∶1，这对于许多工业应用来说还不够高。例如，将CO转化为CH_3OH需要H_2和CO比例达到2∶1。如果这样的话，我们可以通过水煤气转化来改变这一比例(式12.20)，反应既可用非均相催化剂如Fe_3O_4或Cu/ZnO催化，也可以用多种均相催化剂如$Fe(CO)_5$催化。式12.20中反应物和产物具有相当的自由能，因此反应能向两个方向进行，但通常的目的是用CO与H_2O生产H_2[14]。

333



$$H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \quad (12.20)$$



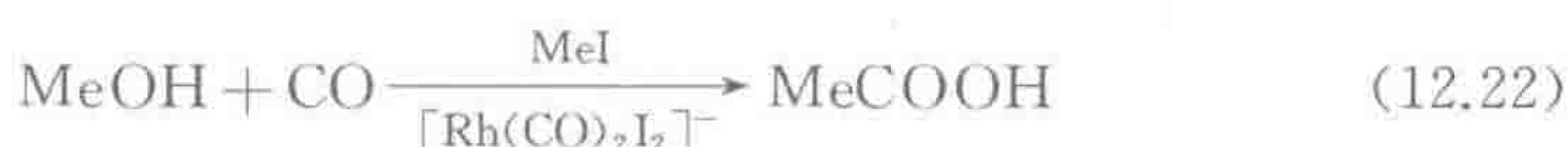
(12.21)

在为$Fe(CO)_5$假设的反应机理中(式12.21)，CO结合到Fe上而被活化，可以接受OH^-对CO碳原子的亲核进攻。生成的金属羧酸的脱羧反应不会通过β-消除发生，因为这需要预先失去CO来产生一个空配位；确实，先于失去CO_2可能会发生脱质子反应，接着金属中心重新质子化生成

$[HFe(CO)_4]^-$。对这一阴离子氢化物质子化后释放出来 H_2，并重新生成催化剂。

12.3.2　Monsanto 乙酸工艺

每年有超过 800 万吨的乙酸衍生物以 99%的选择性通过 Rh(Ⅰ)催化剂 $[RhI_2(CO)_2]^-$ 催化的甲醇羰基化生产(式 12.22)[15]。因为所有反应物的原子都出现在反应产物乙酸的分子中，该工艺具有 100%的原子经济性。反应的净效果是甲醇 $H_3C—OH$ 键的断裂和 CO 的插入。底物甲醇需要 HI 对其进行活化以产生平衡浓度的 MeI，在转化限制步骤中 MeI 氧化加成到金属中心上(图 12.5)。



$$MeOH + CO \xrightarrow[{[Rh(CO)_2I_2]^-}]{MeI} MeCOOH \qquad (12.22)$$

334

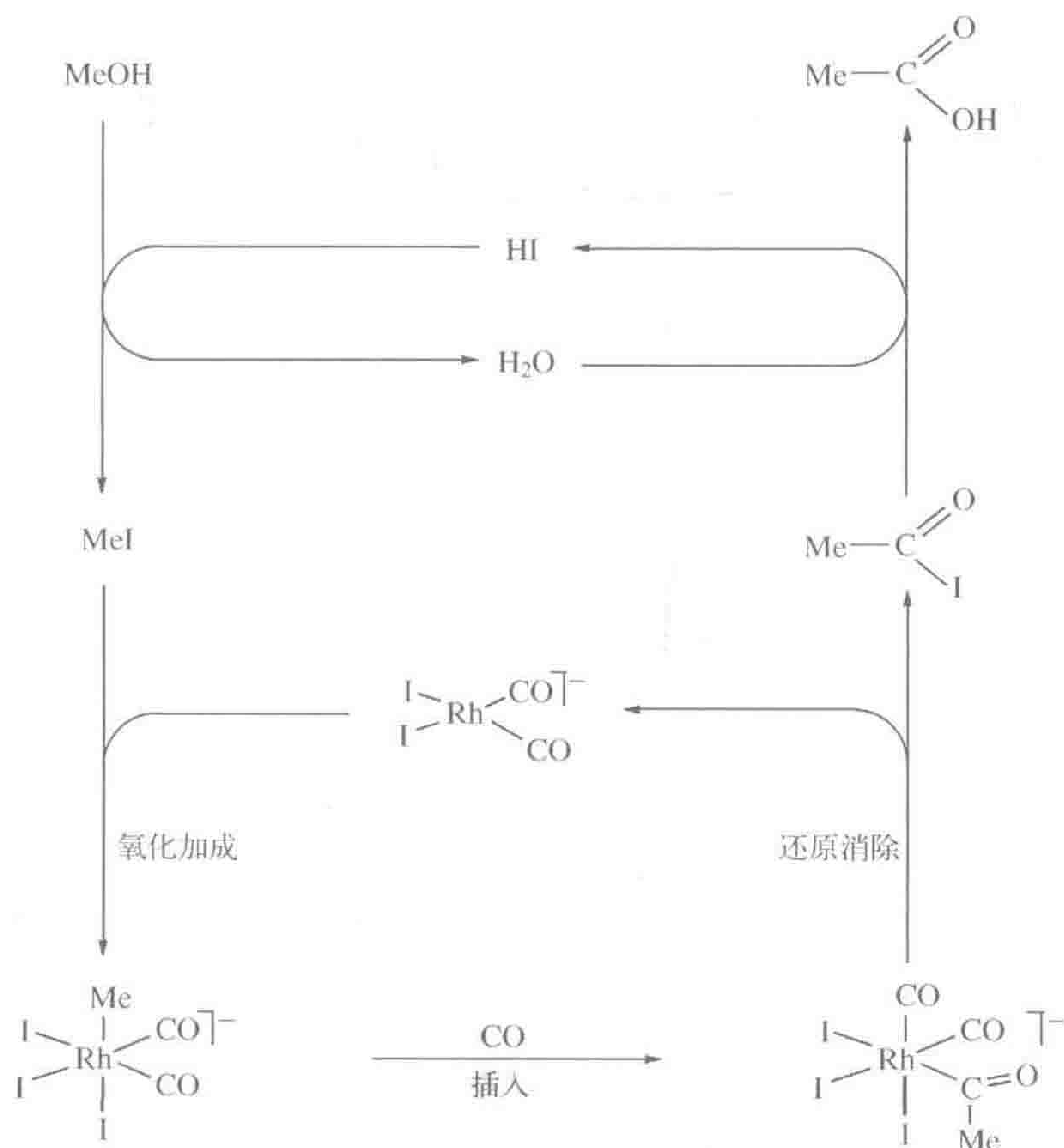


图 12.5　用 Rh 催化剂将甲醇和 CO 转化为 MeCOOH 的 Monsanto 乙酸工艺催化机理

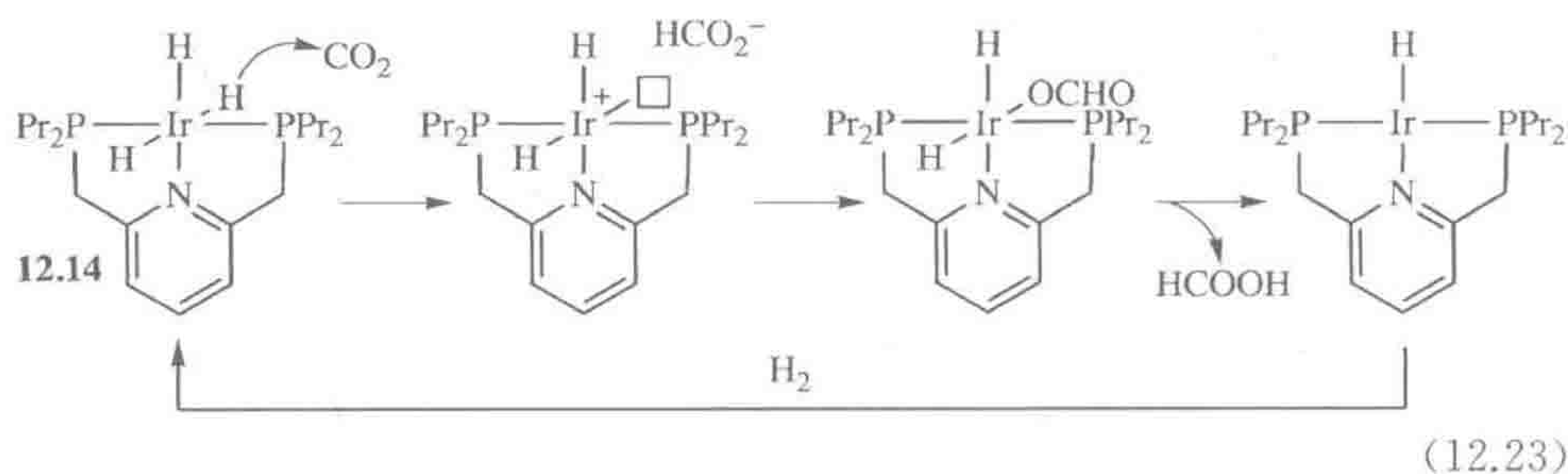
一旦形成铑甲基化合物，CO 对其进行迁移插入得到乙酰基铑碘化物。还

原消除乙酰碘接着发生水解得到乙酸和 HI,后者循环使用。Monsanto 乙酸工艺正在取代过去使用的通过 Wacker 工艺将乙烯氧化为乙醛,再在第二步氧化成乙酸的路线。BP-Amoco 公司开发出了基于铱催化剂的改进工艺(Cativa 工艺)[15],与该反应类似的生物反应将在 16.4 节中讨论。

12.3.3 CO_2的活化

基于人们从廉价的原料出发生产有用的化学品的愿望,另一个相关的过程即 CO_2的活化因此受到了广泛的关注[16, 17]。然而 CO_2在热力学上非常稳定,只有很少潜在的产物能以 CO_2为原料通过放热过程生产。大气中已经存在约 10^{12}吨过量的 CO_2,而且每年增加约 2.4×10^9吨[16b],将 CO_2转化为化学品对减缓气候变化问题作用不大,但至少是一个正确的方向。

用 H_2将 CO_2还原成 HCOOH 的催化过程中,涉及了 CO_2对 M—H 键的插入。尽管这一反应在热力学上是“上坡”(uphill)的反应($\Delta G=+8$ kcal/mol),但在一定压力下或存在碱能对甲酸脱质子时反应会变得有利。目前为止最好的均相催化剂是 **12.14**,在 200℃反应转化数达到每小时 150 000[18]。作为一个 18e 的催化剂,氢化物可能进攻外围的 CO_2生成 $HCOO^-$阴离子,之后该离子可以通过 O 与 Ir 配位,因此这是一个特殊类型的插入反应。该反应是非常有利的,因为处于一个氢配体反位的氢具有特别强的氢负离子性。这与 1.8 节中的 sd^n 模型一致。随后是 HCOOH 的还原消除和 H_2的氧化加成,从而完成催化循环(式 12.23)。



(12.23)

甲酸能被进一步转化,比如用[Cp* Ir(dipy)(OH_2)][OTf]$_2$通过歧化反应转化成甲醇和二氧化碳[19],或者在[{P($CH_2CH_2PPh_2$)$_3$}FeH]催化下转化成氢气和二氧化碳[20]。

从 CO_2出发可以实现 C—C 键的形成,如在一系列钯催化剂[(η^3-allyl)PdL(OOCR)](L=膦或 NHC)催化下,将 CH_2=$CHCH_2SnR_3$转化成 CH_2=$CHCH_2CO_2SnR_3$。锡烷将底物的烯丙基转移到钯上,接着所生成的 η^1-烯丙基的端基=CH_2进攻 CO_2,这是 C—C 键形成的关键步骤[21]。

最重要的 CO_2活化过程是植物的光合作用。光合作用由光子驱动,否则将是一个热力学上的上坡反应:CO_2被还原为碳水化合物,同时水被氧化成氧

气。这些过程中涉及很多金属酶，如核酮糖二磷酸羧化酶通过 CO_2 亲核进攻糖的一个烯醇阴离子来“固定”CO_2。人工光合作用[22]受到天然光合作用的启发，寻求通过光化学方法将 CO_2 还原成燃料，如 MeOH。自然地，这需要催化剂的参与，$Re(CO)_3(bpy)X$ 就是一个很好的催化剂，可以将 CO_2 转化成 CO 和 HCOOH[23]。

确认电催化的机理难度很高，如最初人们认为以吡啶盐阴离子为电催化剂将 CO_2 还原为甲酸的反应是一个没有金属参与的过程，其中假设了 1e 还原的$[C_5H_5NH]$自由基直接与 CO_2 作用。另外一个机理则涉及铂电极，在计算的基础上人们认为在表面形成的铂氢化物，以类似于式 12.23 所示的方式进攻 CO_2[24]。这表明在只有一小部分物质作为活性组分的情况下可靠地确定催化活性物种是很困难的。

336

12.4　C—H 键活化

C—H 键活化是指任何用金属配合物断裂 C—H 键的反应步骤[25]。其目的是后续的官能团化反应，即将得到的 C—M 键转化为 C—X 键，这里 X 代表很大范围内的任意一个有用的官能团(如 OH、NH_2、芳基等)。这一研究领域的最终目标是用更简单、更绿色、更便宜的 RH 在合成中替代 RBr 及 ROTs 等活泼的试剂分子。由于 RH 活性相对不具反应性，目前仍然需要金属催化剂活化。以 RH 而不是 RBr 作为反应起始物，使废弃物和毒性问题得到缓解，此外还简化了反应的步骤。C—H 键活化与生物学也有关联，许多酶催化的官能团化反应，如 C—H 键的羟基化或者—CH_2—CH_2—去饱和化生成—CH ═ CH—，都是通过 C—H 键活化进行的[26]。

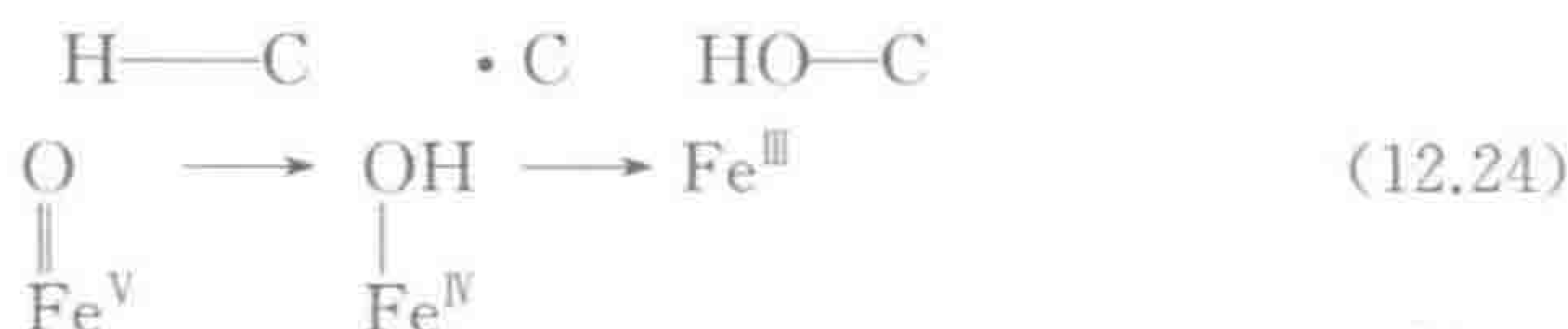
甲烷(天然气)将成为化学和能源工业更为常用的原料，在这种情况下需要甲烷的活化。天然气往往在地理位置偏远的地区被勘探到，由于甲烷是固有的气体，不能在室温下液化，向用户的输送因此受到了阻碍。将甲烷就地转化为更容易运输的物质如甲醇或者甲醚，将是今后的一个目标。

金属有机化合物常通过氧化加成(图 6.3，路径 a)、σ-键复分解反应或者 σ-CAM(路径 b)来活化 C—H 键。这些反应倾向于进攻末端 C—H 键导致后续发生末端官能团化(如 PrH→^{n}PrX)，或者进攻芳烃的 C—H 键(如 ArH→^{n}ArX)。这一选择性与按自由基或碳正离子机理进行的标准有机反应形成了对比，后者更倾向于发生在取代最多的或者苄基的 C—H 键上(如 PrH→^{i}PrX；ArMe→$ArCH_2X$)，这是因为物种^{i}Pr·或$^iPr^+$比^{n}Pr·或$^nPr^+$更稳定，能更快地形成。大量 C—H 键活化的有机合成应用正不断被发现(第 14 章)。

在该领域配位化合物催化也发挥着重要的作用，因为高价铁和锰的端氧基配合物能从 C—H 键上攫取一个氢原子，新生成的 OH 基团快速与碳自由

337

基结合生成醇(式 12.24),这与具有端氧基铁卟啉(por)活性中心的 P-450 酶中的情形一样。在端氧基形式中,卟啉被氧化成阳离子自由基,这诠释了使用具氧化还原活性的配体来储存体系部分氧化能力的方法。



(12.24)

在合适的情况下,可以通过双氢原子攫取来实现去饱和: CH—CH + M═O→C═C+M(OH_2)[27]。在酶甚至一些合成催化剂中,所产生自由基类型的选择性能通过催化剂和底物之间的分子识别加以调节,这样一来底物就被维持在一个对选择性有导向的方位上[28]。

12.4.1 Shilov 化学

Alexander Shilov[29] 第一个通过 Pt(Ⅱ)在 D_2O/DOAc 溶液中催化的 H/D 交换反应,发现了过渡金属催化在烷烃反应中的末端优势。这是关于金属有机反应优先在正构烷烃 1-位发生的这一特殊反应模式的首次报道,其明显区别于标准有机反应在仲碳和叔碳位置发生的倾向性,后者是因为这些位置能形成更稳定的自由基和碳正离子。这意味着反应是通过新的机理进行的——一个导致生成中间体正烷基铂配合物的机理。以$[Pt^{IV}Cl_6]^{-}_{2}$为氧化剂,采用同样的 Pt(Ⅱ)催化剂,烷烃 RH 被转化为 ROH 和 RCl 的混合物,线性产物仍然占优势。这说明 Pt(Ⅳ)拦截住了氘代实验中生成 RD 的相同的金属烷基中间体。以甲烷为底物,甚至可以观察到甲基铂中间体。Labinger 和 Bercaw[30] 利用一系列反应机理探针验证并发展了 Shilov 的主要观点。图 12.6显示了目前认可的机理观点。烷烃配合物可以发生烷烃的氧化加成以及再失去一个质子,或者烷烃 σ-键配合物直接失去一个质子(式 12.25)。在同

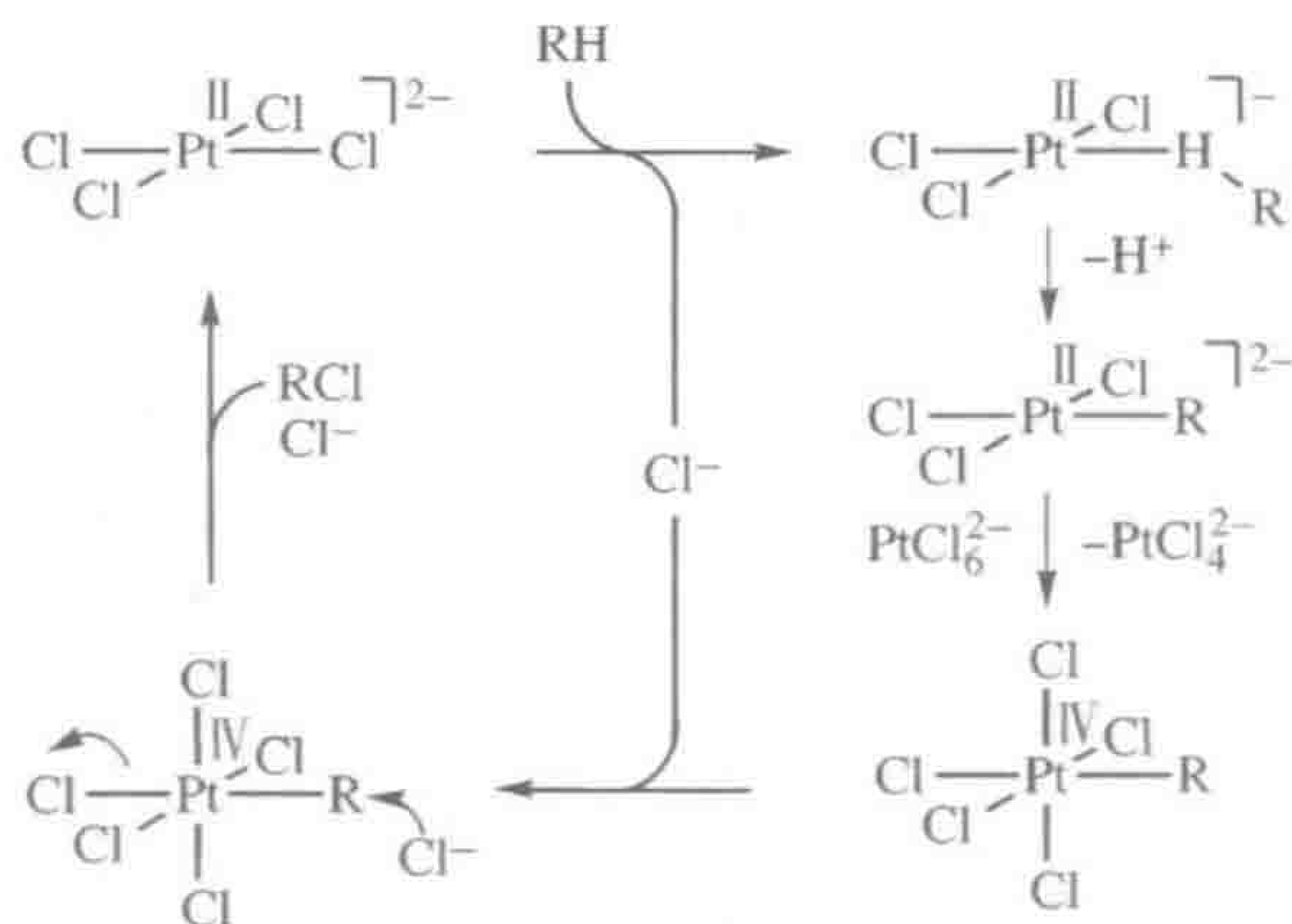
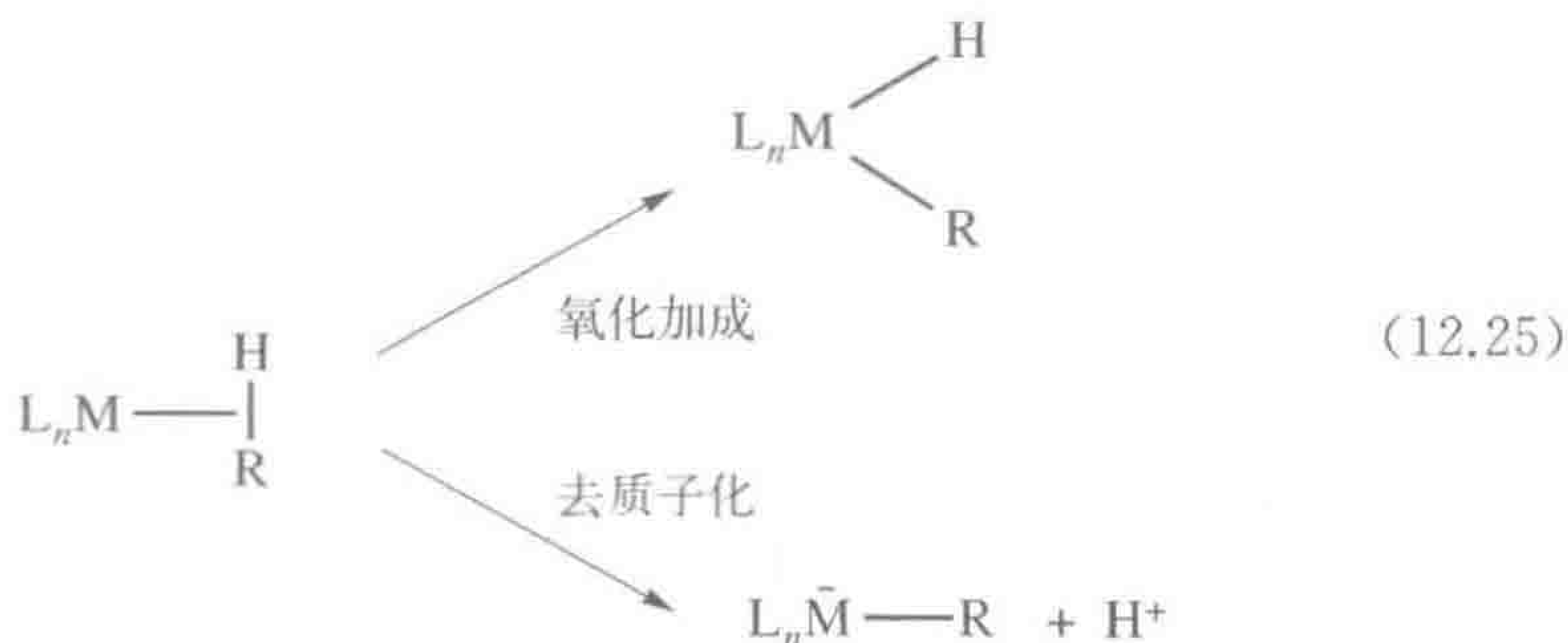


图 12.6 Shilov 反应的可能机理

位素交换反应中，得到的金属烷基化物被 D^+ 裂解而得到 RD。在烷烃官能团化反应中，通过电子迁移，Pt(Ⅱ)烷基化物被 Pt(Ⅳ)氧化成 Pt(Ⅳ)烷基化物。这样 Pt(Ⅳ)成为一个好的离去基团，Cl^- 或 OH^- 能亲核进攻 R—Pt(Ⅳ)物种，伴随 Pt(Ⅱ)离去实现催化剂再生。在通常的有机机理中，甲醇的活性远高于甲烷，甲醇快速氧化成二氧化碳，由此阻碍了产物甲醇的积累。在 Shilov 体系中，甲醇 C—H 键的活性与甲烷中的没有明显不同，并且甲醇没有被过度氧化到与前述相同的程度。

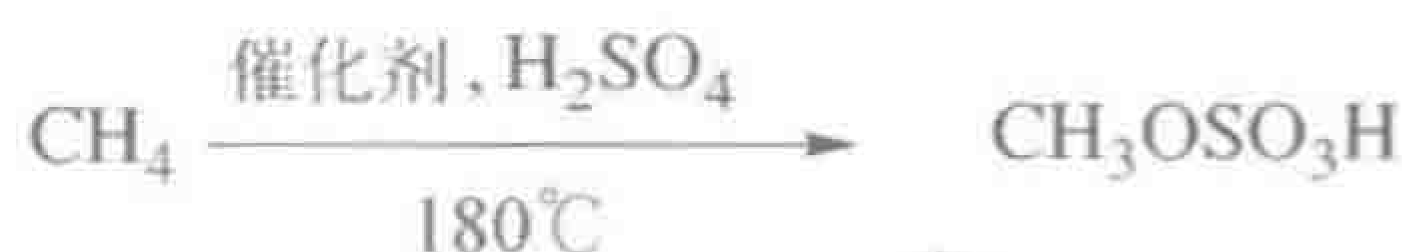
338

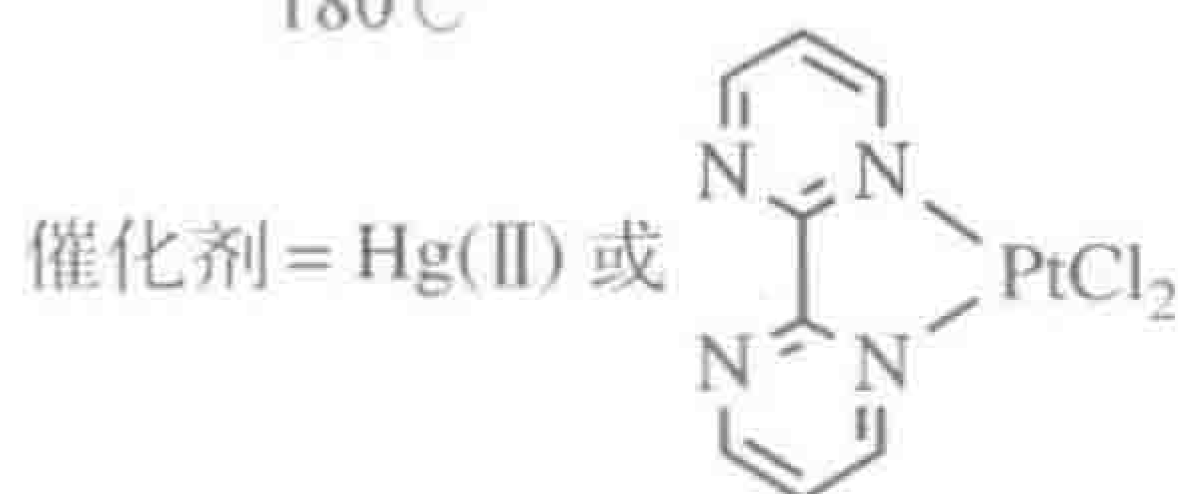
Periana 及其合作者[25]使 Shilov 类的化学反应更加有效。在早期的研究中，在 180℃ 硫酸中使用 Hg(Ⅱ)作为催化剂，酸既是溶剂，又是 Hg(0)⇒Hg(Ⅱ)这一步的氧化剂，用于再生催化剂(式 12.26)。甲烷被转化为甲醇酯、硫酸单甲酯 $MeOSO_3H$，其中—OSO_3H 提供了有力的去活化基团，防止甲基被过度氧化。在甲烷转化率为 50%时，对硫酸单甲酯的选择性达到 85%(产率约 43%)，主要副产物为过度氧化生成的 CO_2。通过 NMR 可以检测到预期的 $MeHg^+$ 阳离子中间体，因此对其假设了类似的 Shilov 反应机理。由于Hg(Ⅱ)不能发生氧化加成，而 Hg(Ⅳ)未知，所以最初的活化步骤一定经历了 σ-配合物的脱质子。Pt(Ⅱ)在 180℃硫酸中也表现出了类似的选择性(式12.26)[25]。



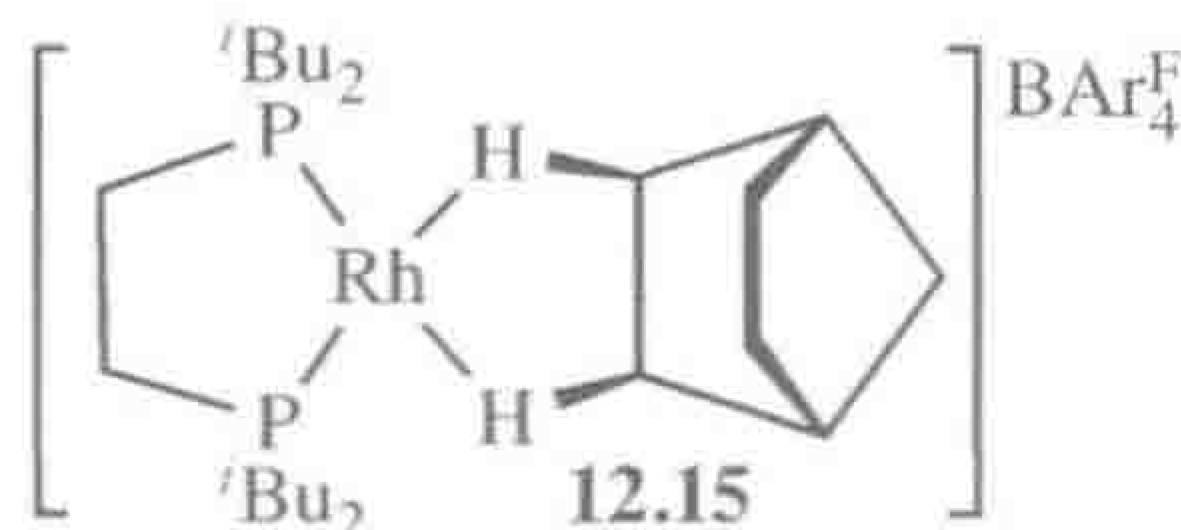
(12.25)

339





(12.26)



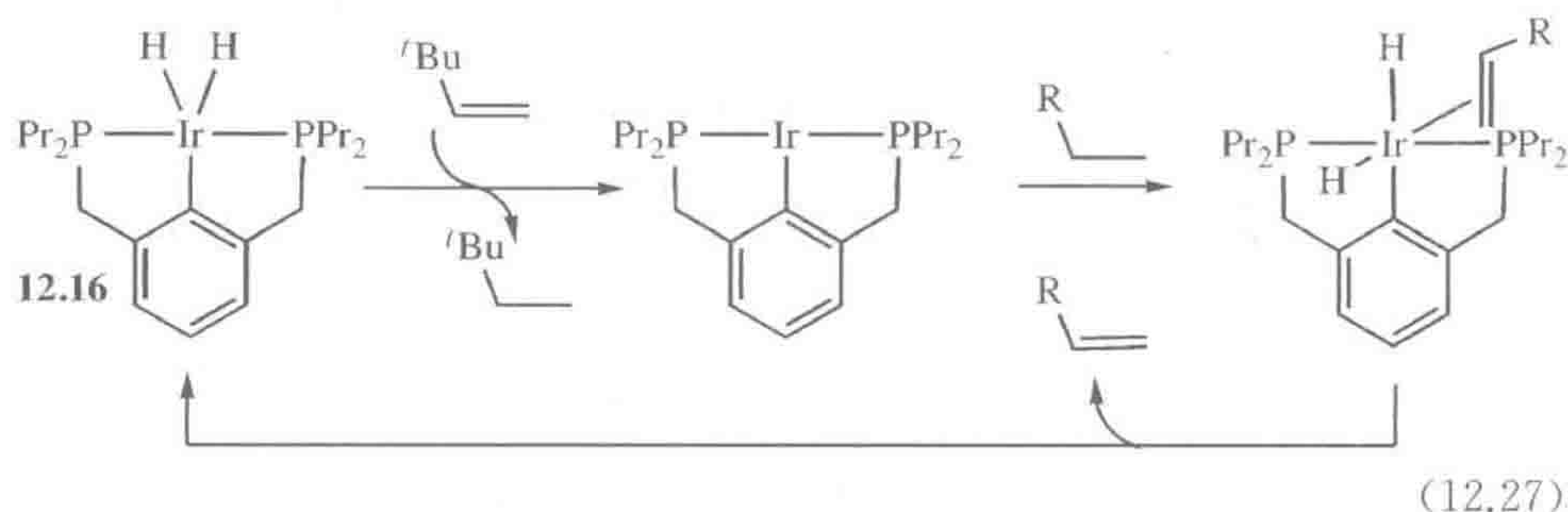
与假设的烷烃 CH σ-配合物中间体一致，目前人们已经知道一些此类型的配合物，其中一个即 **12.15**，甚至在固态时也是稳定的[31]。

12.4.2 其他路线

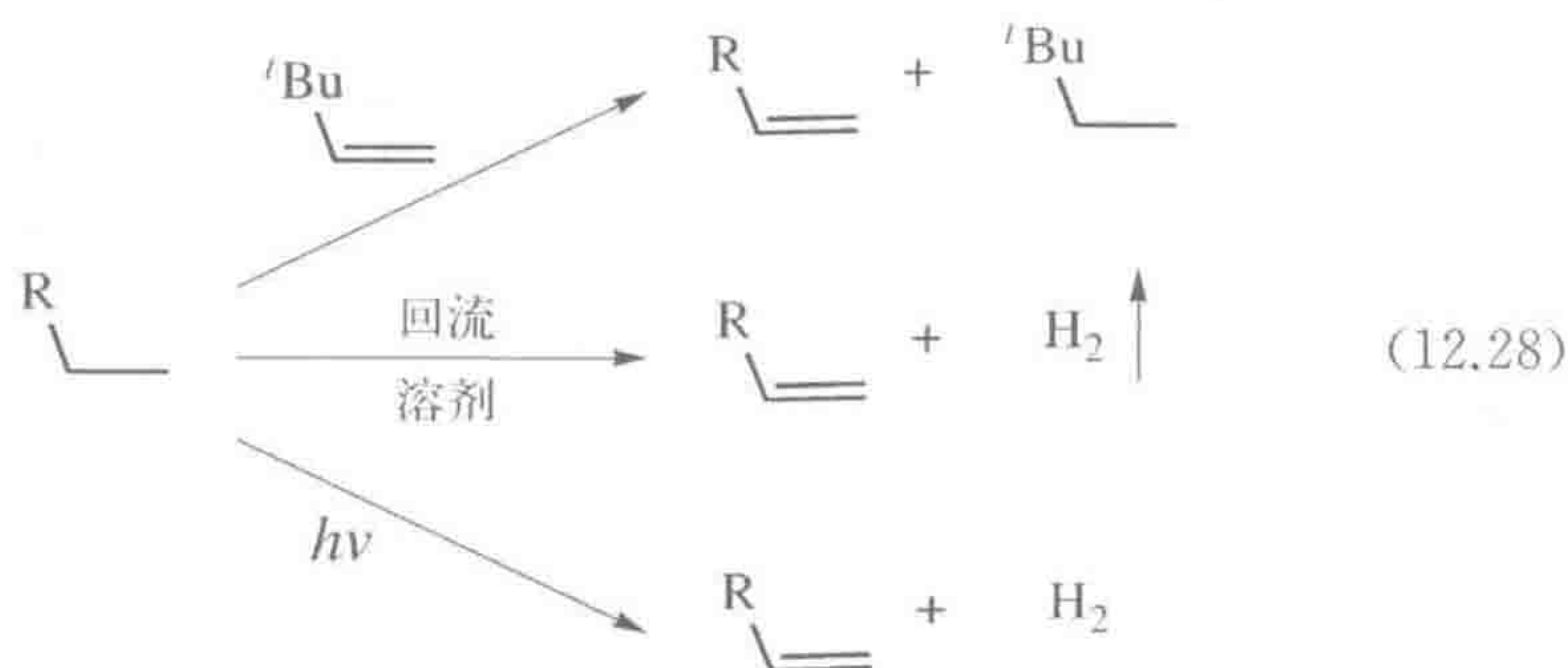
烷烃的脱氢[32, 33]可以通过逆转过渡金属催化的烯烃加氢生成烷烃的反应来实现(式 12.27),但由于这一反应是热力学的上坡反应,因此需要特殊的策略驱动反应发生。生成的 H_2 能被连续地除去,这可以通过加入牺牲性受体如^{t}BuCH═CH_2来实现,或通过回流溶剂带出气体 H_2的方法实现。在所有的烯烃中,^{t}BuCH═CH_2是对 H_2具有最高亲和力的烯烃之一,这是因为氢化作用释放了分子的张力。在光化学脱氢反应中,光子能量提供了必要的驱动力(式 12.28)。

式 12.27 显示了反应是如何通过烷烃末端 C—H 键的氧化加成、接着发生β-消除进行的[33]。这一反应通常需要加热来解离其中的一些单齿配体,为烷烃的配位提供空配位,为此找到一个可以稳定配合物的配体是一件难事。钳型配体[32]在这方面就很有效(如 **12.16**);其中一些还能耐 200℃ 的高温[34](式 12.27),而这一反应温度通常会使金属有机化合物分解。在 **12.14** 的例子中,我们再次看到了钳型配体的特点——在高温中能起到稳定配合物的作用。由于 1-辛烯是动力学产物,人们假设了正辛基铱中间体的 β-消除机理,而这与我们所了解的一致,即与有机化学中的自由基或亲电 C—H 活化相反,金属有机化合物通常进攻烷烃中位阻最小的位置。

340



(12.27)



(12.28)

类似的钳型催化剂也是图 12.7 中烷烃复分解反应[35]所用催化剂的关键组分。该路线包括三步反应,在两种催化剂存在下串联发生。钳型铱配合物首先使烷烃脱氢,选择性生成末端烯烃。根据一般金属有机化合物先对末端

C—H进行氧化加成、接着发生β-消除的选择性模式，这种选择性是可以预测的。接下来是 Schrock 型烯烃复分解催化剂开始起作用，将生成的 1-己烯转化为癸烯和乙烯。由于上一步中所用的铱催化剂也是一种加氢催化剂，因此在反应的最后一步，它利用第一步从烷烃上攫取下来的氢对烯烃进行加氢。反应最终的结果是从正戊烷①出发得到了正癸烷(图 12.7)。这里的反应原理与醇通过"借氢"路线活化是相似的(12.5 节)。

烷烃脱氢催化剂

L_nM　L_nMH_2　$-C_2H_4$

烯烃复分解催化剂

烯烃氢化催化剂

图 12.7 烷烃经脱氢/烯烃复分解/氢化路线发生的复分解反应。第一步和最后一步的催化剂相同

催化脱氢反应也能应用于化合物的官能团化，例如伯胺能通过脱氢转化成腈[36]。

在过渡金属催化的线性烷烃末端硼化反应中，以 $Cp^*Rh(\eta^4-C_6Me_6)$ 为催化剂，在加热的条件下，以商品化的硼烷试剂为原料可以高产率得到线性硼烷(式 12.29)[37]。

$Cp^*Rh(\eta^4\text{-}C_6Me_6)$ ＋ H_2　(12.29)

$[Ir(cod)(OMe)]_2$　Et_2SiH_2　$[Ir(cod)(OMe)]_2$　i) H_2O_2　ii) Ac_2O

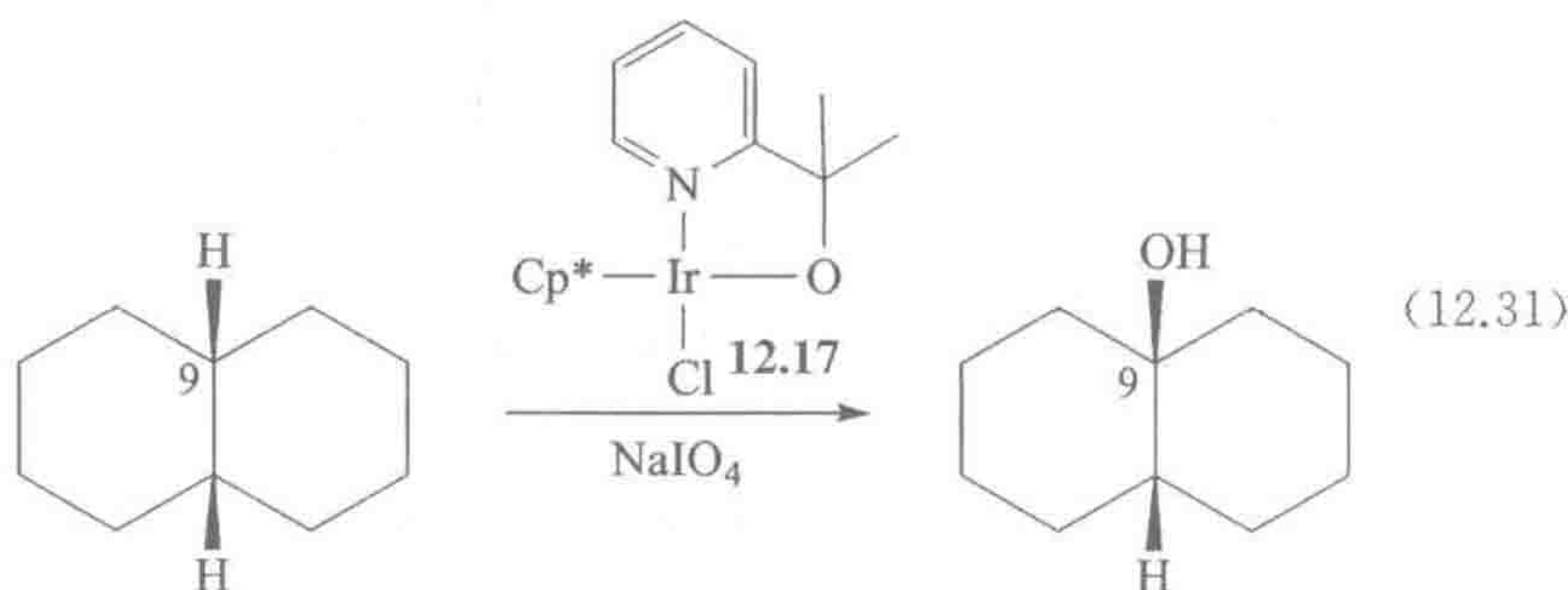
(12.30)

① 译者注：原著错误，这里应为正己烷。

通过类似的方法烷烃还能被硅烷官能团化，随后还可以通过氧化反应得到醇或酯。Simmons 和 Hartwig[38] 在$[Ir(cod)(OMe)]_2$催化下将葑醇用 Et_2SiH_2处理。在第一步中，醇被硅基化，从而导向其邻位的甲基发生 C—H 键活化。在 C—Si 键发生氧化裂解后，就得到了二醇酯化合物(式 12.30)。

用 $NaIO_4$处理后，催化剂前体 **12.17** 转化成均相催化剂，使烷烃发生羟基化反应，并且构型得以保留，因此由顺式-十氢萘得到了顺式-9-十氢化萘醇(式 12.31)。**12.17** 中的配体 Cp^*通过氧化从金属上释放下来而起到了占位作用，人们认为得到的活性氧化剂应是 Ir(Ⅴ)端氧基物种。这与式 12.24 中所示经典的金属端氧基配合物的 H 原子攫取"重组"机理相反，后者中 9-癸基自由基很快(约 $10^8\ s^{-1}$)失去它原来的顺式构型，从而得到反-9-癸醇。与 Cp^*不同，**12.17** 中的烷氧基因为没有 β-H 原子，在氧化条件下仍是稳定的[39]。

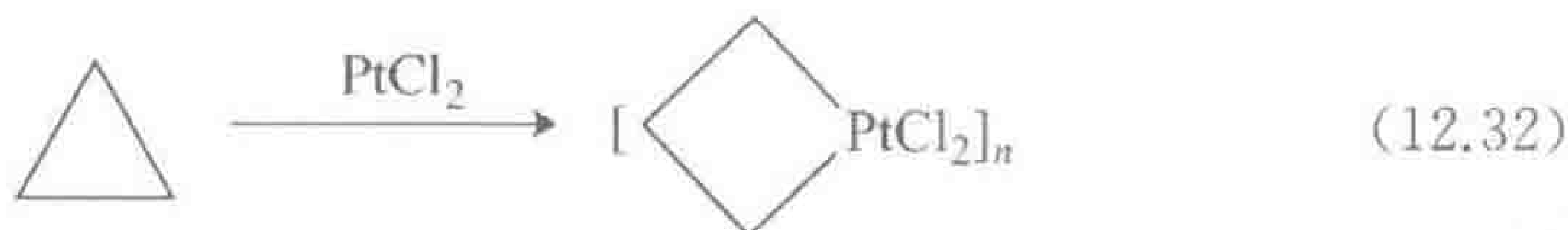
342



(12.31)

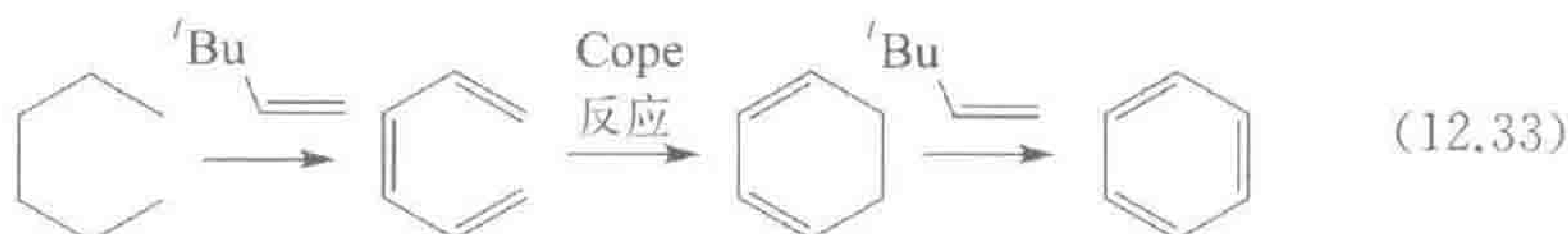
12.4.3 C—C 键的形成与断裂

断裂烷烃的 C—C 键在热力学和动力学上都比断裂 C—H 键困难，因为断裂时损失一个较强的 C—C 键(~85 kcal/mol)而形成两个相对较弱的 M—C 键(两者加起来约为 70 kcal/mol)，并且 C—C 键在空间上比 C—H 键难以接近。直接的烷烃 C—C 键断裂只发生在张力非常大的烷烃中，张力的释放为反应提供了驱动力(式 12.32)[40]。



(12.32)

相反地，从烷烃形成 C—C 键的例子有 Goldman 转化，其将正己烷脱氢再进行 Cope 反应而得到苯。



(12.33)

尽管已有这些进展，但自十九世纪七十年代至今，开发稳定及选择性的催

化剂，用于催化各种不同的 X 官能团在非活化位置选择性地将 CH 转化为 CX，对于金属有机化学家们仍然是一个挑战。

12.5 绿色化学

343

绿色或可持续化学将一组旨在减小化学品和化学过程对环境影响的想法集合在一起[41]。其强调的要点包括使投入最小化、使产出最大化，也包括从摇篮到坟墓进行产品设计，增强可持续性，把对环境的影响降到最低。在药物工业中，绿色工艺已受到越来越多的关注，生产方法在最近已得到了显著的改善[42]。

与我们密切相关，金属有机催化在实现很多绿色思想方面起着至关重要的作用，例如原子经济性（式 12.34）[43]，其考察了理论化学方程式中的底物原子转化为产物的效率。例如，Monsanto 工艺（12.3 节）具有 100%的原子经济性（MeOH+CO⇒MeCOOH），但需要催化剂对底物进行活化。由于具有高选择性，催化剂通常不需要分离，也不需要保护/脱保护步骤。

$$\text{原子经济性}(\%)=\frac{\text{所需要产物的质量}}{\text{所有产物的质量}}\times 100 \tag{12.34}$$

醇的活化和借氢反应

原子经济性能通过摒弃传统的活性基团而得以提高，如 RI 中的碘，这些会导致废弃物的生成[44]。不存在此类官能团时，所使用的活性相对较差的替代试剂如 ROH，需要从其他来源得到活化，因此需要进行催化。例如在对胺进行烷基化时，我们可以通过催化活化相应的醇 RCH_2OH 而避免使用 RCH_2I。在这个例子中，醇脱氢得到醛 RCHO，从而提供了一个活性高得多的物种（图 12.8 左）。在醛与胺 $R'NH_2$ 缩合形成亚胺 $R'N{=}CHR$ 后，在醇活化过程中除去的氢再次回到亚胺中形成胺 $R'NHCH_2R$ 作为这一借氢（hydrogen-borrowing）过程的最终产物[45]。$[Cp^*IrCl_2]_2$ 是许多用于这一反应的催化剂之一[46~48]。一级醇与一级胺之间的反应能选择性地得到二级胺。在适当的条件下，最初形成的二级胺不会形成亚胺，所以不会发生过度烷基化。这就是相比于用 RI 对 RNH_2 进行标准烷基化所具有的选择性优势，在标准烷基化过程中常会发生多烷基化得到 NR_3 或者甚至 $[NR_4]^+$。

Milstein[49]改进了这条路线，用催化剂将半缩醛胺中间体脱氢得到非常需要的酰胺产物，如图 12.8（右）所示。由于过程中没有酰胺氢化步骤，氢气被释放出来，没有借氢反应发生。如果半缩醛胺仍然与金属成键，能发生 β-消除得到酰胺化合物；如果半缩醛胺解离下来，失去一分子水得到亚胺，然后能被氢化得到胺[50]。Milstein 催化剂也能将 $RCH_2OH/NaOH$ 转化为 RCOONa，释放出氢气，避免了使用标准氧化剂而产生的废弃物[51]。

344

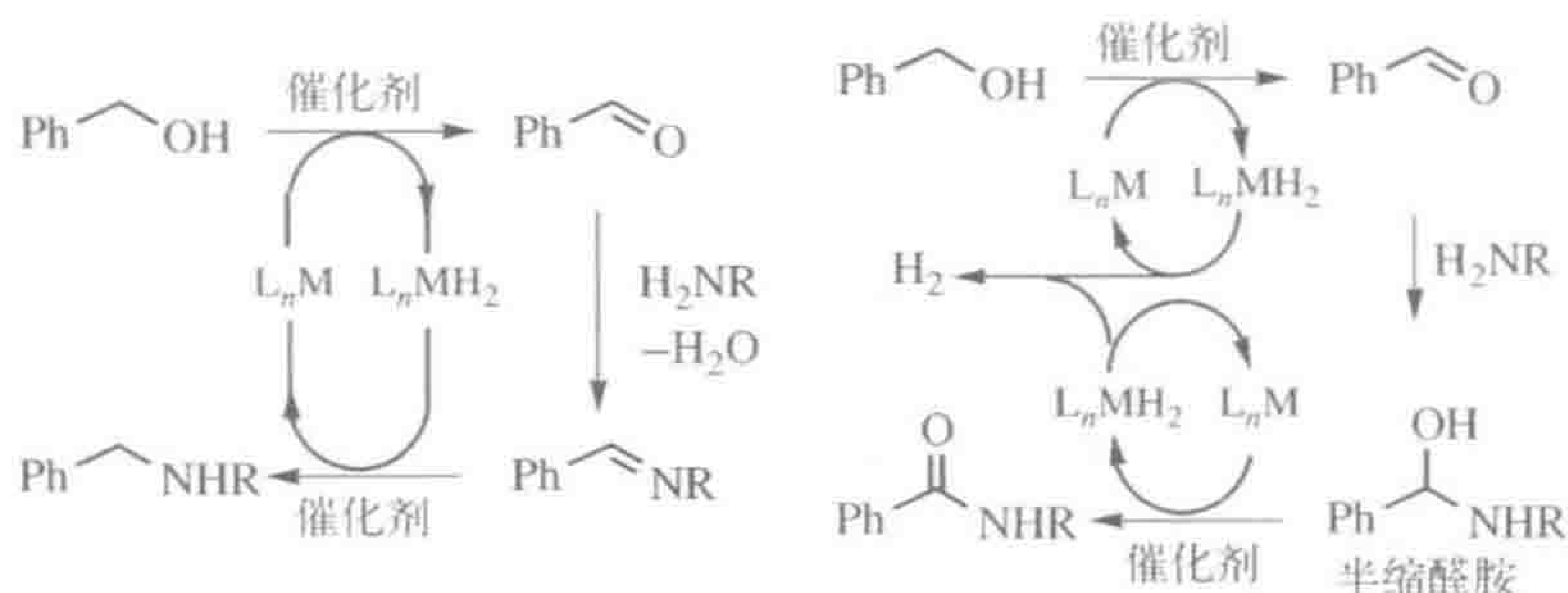
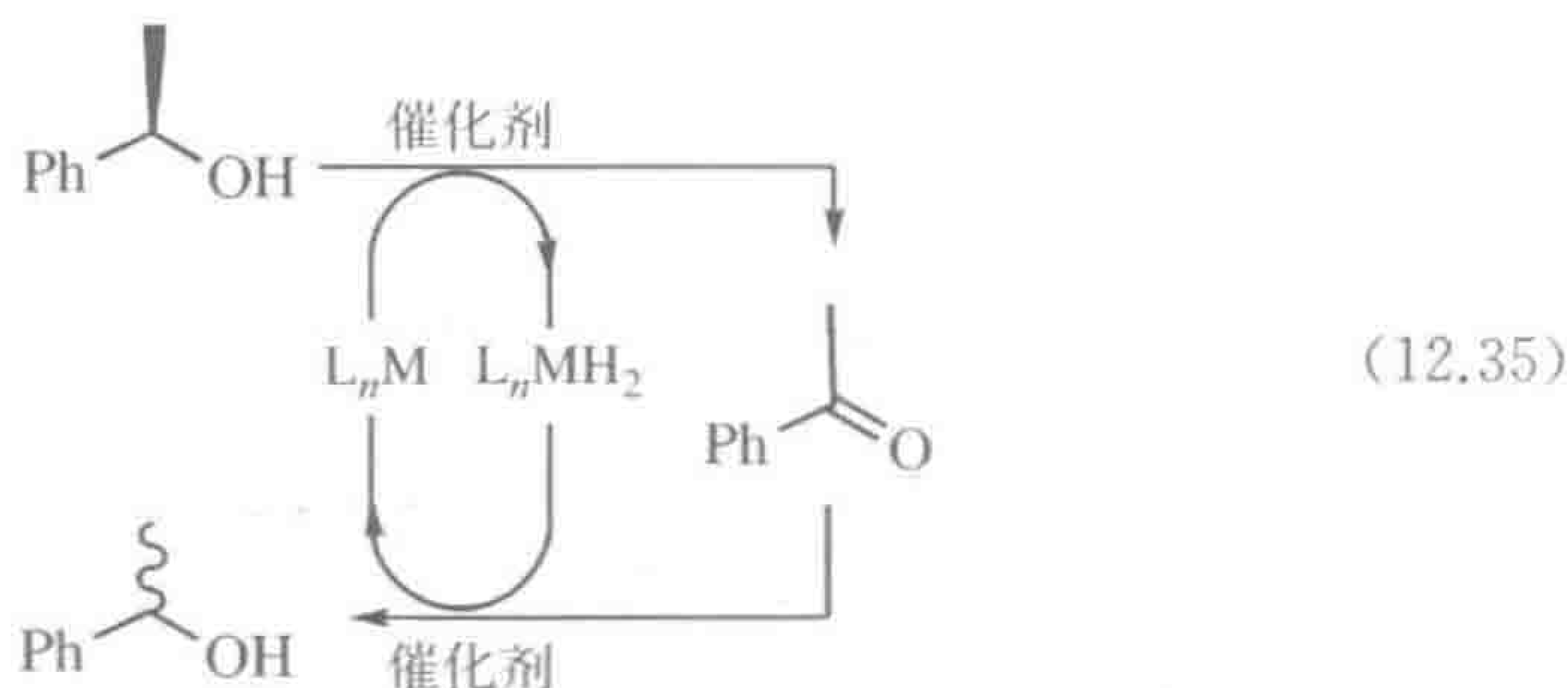


图 12.8 醇的两种活化催化：醇胺化(左)和醇酰胺化(右)

催化剂例如[Cp* $IrCl_2$]$_2$能用于回收利用物料，否则这些将成为废弃物。例如在拆分或酶过程中，从混合物中分离出有用的对映异构体后，剩下的不需要的异构体能经过式 12.35 所示的路径被进一步催化外消旋化成 50∶50 的混合物。脱氢过程破坏了原来的手性，因此加氢过程产生了 50∶50 的外消旋混合物，这样就能从中提出比以前更多的有用的异构体。



(12.35)

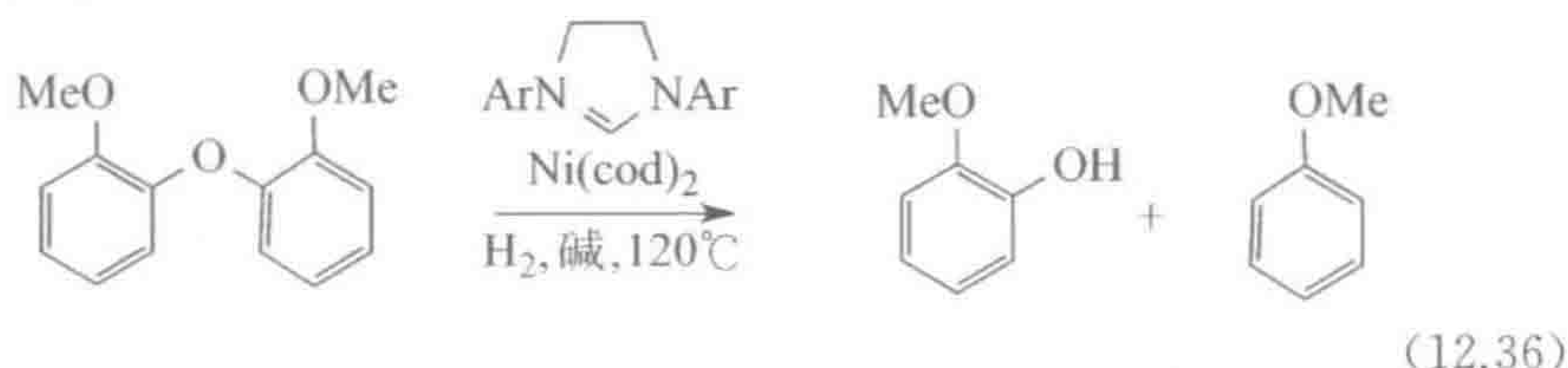
12.6 能源化学

替代能源[52]这一正在兴起的领域日益受到关注，这与人们对气候变化的关切紧密相关。这是一个学科高度交叉的领域，但是金属有机化学能够为关键的转化提供催化剂而起着重要的作用。例如，通过太阳、风力，甚至核方法产生的低碳足迹能源提供了电能，但没有提供汽车及航空运输所需的可储存燃料。因此，电催化可能成为发展的一个重要领域。电催化使 CO_2 还原成可储存的燃料，如 MeOH 或 MeOMe 将会有用武之地；到目前为止，Re(bipy)$(CO)_3$Cl配合物通过这种方法，至少能把二氧化碳还原成甲酸[53]。

345

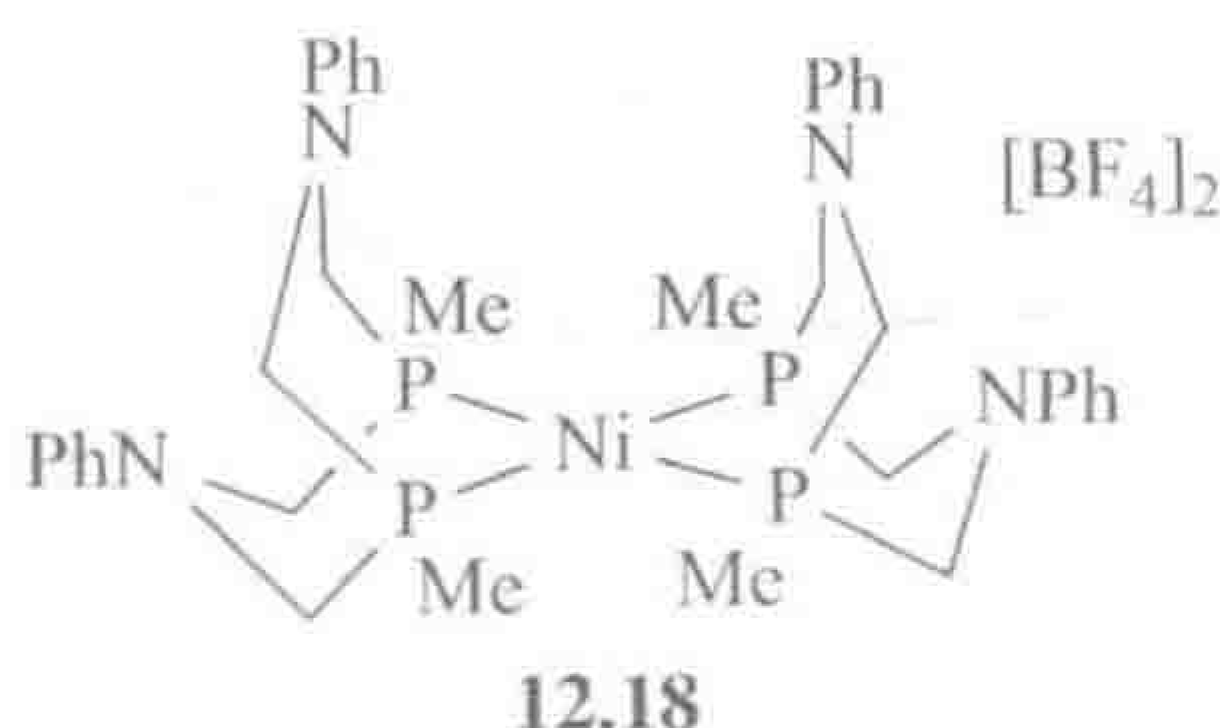
生物燃料的制造如从玉米制乙醇引起了人们的争议，因为其与粮食生产相竞争，也给水资源带来了压力[54]。植物的不可食用部分是有前途的替代品，金属有机催化剂 $MeReO_3/H_2O_2$被提议用来由木质素得到有用的产品[55]，木质素是一种复杂的聚芳烃醚，通常含有 15%～30%的生物量。赋予木质素强度的富氧三维结构由大量的芳烃醚组成。解聚过程因此需要断裂这些醚键，

但在保持其芳环完整的前提下实现醚键的断裂有较大的难度。这一过程可以用由 $Ni(cod)_2$ 及饱和 NHC 前体化合物原位反应得到的镍催化剂实现，如式 12.36（$Ar=2,6-{}^iPrC_6H_4$①）所示用于木质素的模型化合物[56]。



(12.36)

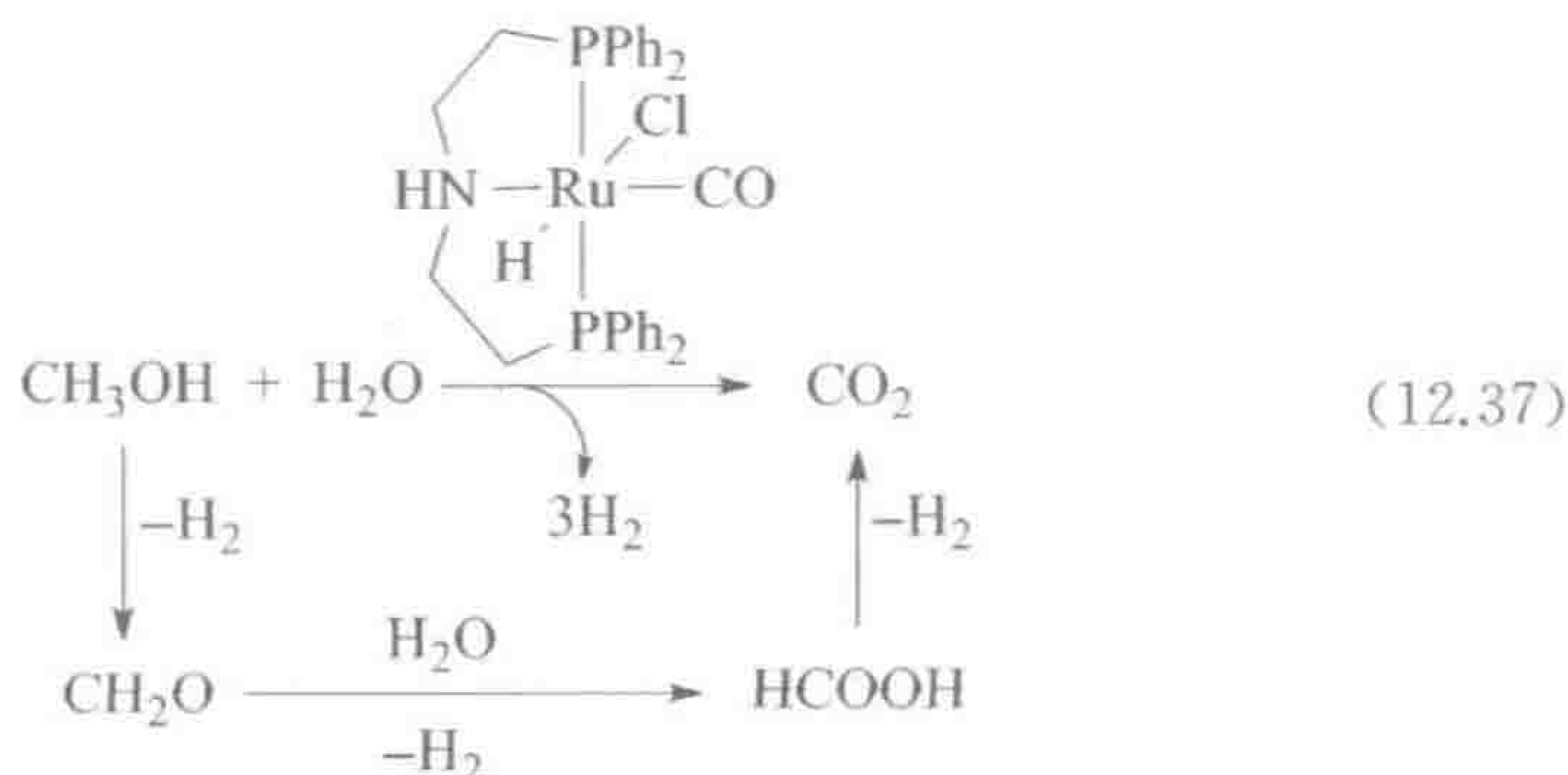
对于未来的"氢经济"，H_2 被认为是有用的潜在燃料，但需要解决 H_2 的生产与储存这些难题。经典的电化学从水制氢需要使用铂电极，因此人们努力寻求更为廉价的金属催化剂来代替它。目前已报道了许多活性非常高的 Ni 催化剂如 **12.18**，通过电还原能发生质子化得到镍氢化物；**12.18** 也能含有悬垂的质子化的碱，其能释放 H^+ 给予与金属键合的氢配体，从而产生 H_2[57]。



12.18

346

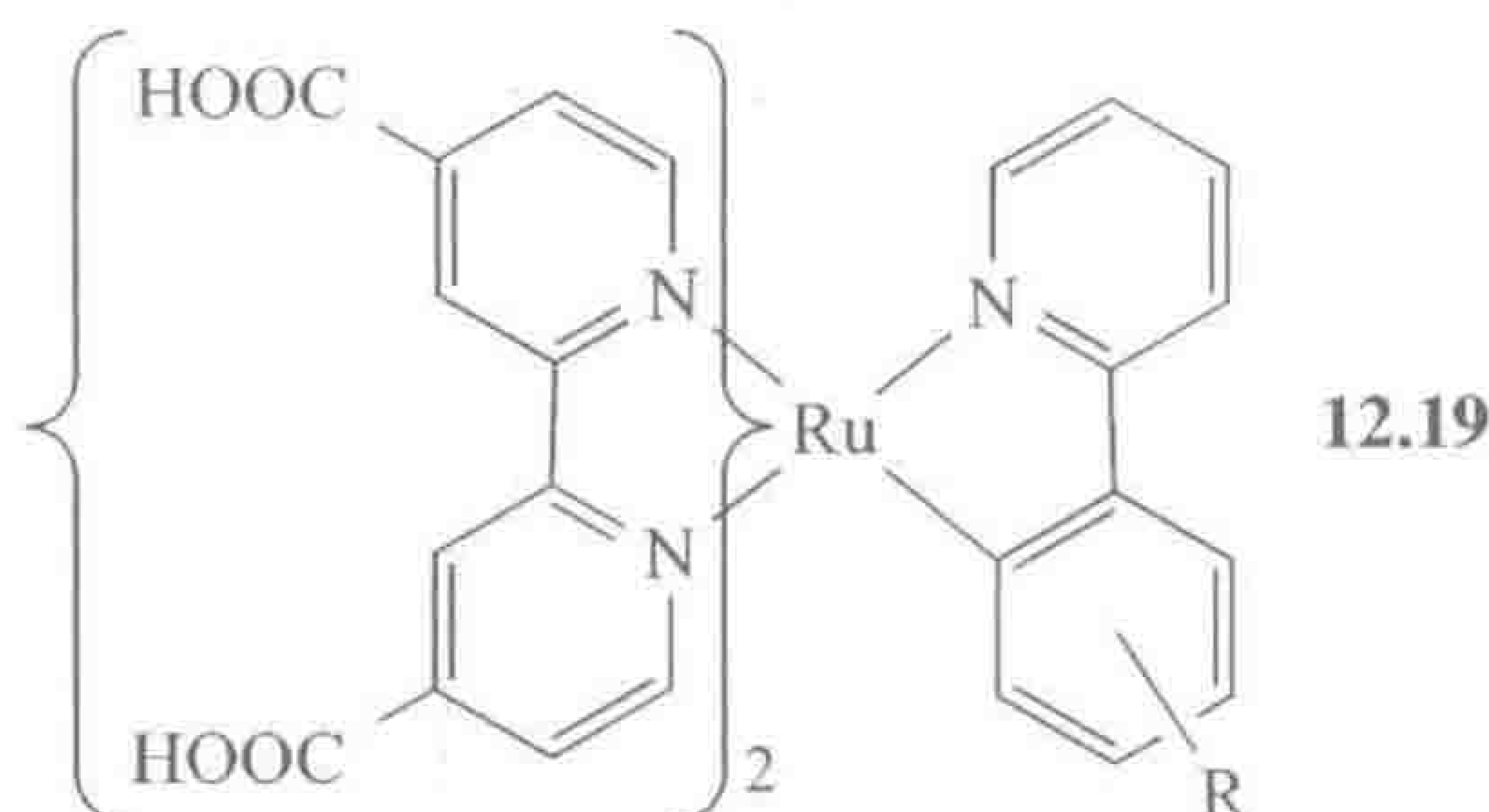
人们提出了大量的建议用来有效、可逆地储氢[58]，包括 Ti 掺杂的 $NiAlH_4$ 和钛纳米颗粒，前者中 Ti 用于催化释放和储存步骤。胺-硼烷加合物，如 H_3NBH_3，在 H 含量方面非常吸引人，容易通过简单加热释放出氢气，但再生过程非常复杂[59]。有机杂环化合物的可逆性加氢-脱氢反应是另一种金属有机催化剂能起作用的例子[60]。从 CO 和 H_2 制甲醇[61]或从 N_2 和 H_2 制氨气[62]也是储氢的方式，因为两者均能被直接用于内燃机。式 12.37 显示甲醇在催化剂作用下释放 H_2。



(12.37)

① 译者注：这里应为 $2,6-{}^iPr_2C_6H_4$。

除了催化应用，对于 Grätzel 电池，金属有机化合物还能成为有效的光敏剂，在关键的电能产生步骤中太阳光经由染料光注入 1 个电子进入半导体电极。氧化的染料被电解液中的碘离子还原，使体系复原以备下一次注入。Ru(Ⅱ)的多吡啶硫代氰酸盐配合物在这些电池中非常高效，且能很容易地引进取代基——**12.19** 中取代基 R——以便对光物理性质进行微调，使得其优点更为突出[63]。结构中的 COOH 基团有助于将染料连接到二氧化钛半导体上。



347

- 催化烯烃复分解反应(12.1 节)是卡宾配合物最重要的应用。
- 催化烯烃聚合反应是金属有机化学最重要的应用之一。
- C—H 键活化(12.4 节)正变得越来越重要。

参考文献

1. R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2003; G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **110**, 1746, 2010.
2. R. L. Banks, *Chemtech.*, **16**, 112, 1986.
3. R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.*, **42**, 4592, 2003.
4. T. A. Moss, *Tet. Lett.*, **54**, 993, 2013.
5. (a) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **60**, 7117, 2004; (b) H. -C. Yang, Y. -C. Huang, Y. -K. Lan, T. -Y. Luh, Y. Zhao, and D. G. Truhlar, *Organometallics*, **30**, 4196, 2011.
6. J. L. Herisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161, 1971.
7. V. Dragutan, A. Demoncean, I. Dragutan, and E. S. Finkelshtein (eds.), *Green Metathesis Chemistry*, Springer, Dordrecht, 2010.
8. A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 2794, 2013.
9. T. K. Trefz, M. A. Henderson, M. Y. Wang, S. Collins, and J. S. McIndoe, *Organometallics*, **32**, 3149, 2013.
10. J. I. Martinez-Araya, R. Quijada and A. Toro-Labbe, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21318, 2012.
11. M. Kaupp, *Chem. Eur. J.*, **4**, 1678, 1998.
12. J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A*, **213**, 39, 2004.
13. O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, and D. A. King, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1305, 2008.

14. J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, *Catal. Today*, **139**, 244, 2009.
15. I. Omae, *Appl. Organometal. Chem.*, **23**, 91, 2009.
16. (a) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, and J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 89, 2009; (b) M. Mikkelsen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 43, 2010.
17. I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1384, 2012.
18. R. Tanaka, M. Yamashita, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14168, 2009.
19. A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, and K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3981, 2013.
20. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. -J. Drexler, H. Junge, S. Gladia, and M. Beller, *Science*, **333**, 1733, 2011.
21. J. Wu and N. Hazari, *Chem. Comm.*, **47**, 1069, 2011.

348

22. D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1890, 2009.
23. A. J. Morris, G. J. Meyer, and E. Fujita, *Acct. Chem. Res.*, **42**, 1983, 2009.
24. M. Z. Ertem, S. J. Konezny, C. M. Araujo, and V. S. Batista, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 745, 2013.
25. B. G. Hashiguchi, S. M. Bischof, K. M. Konnick, and R. A. Periana, *Acct. Chem. Res.*, **45**, 885, 2012 and references cited.
26. P. R. Ortiz de Montellano, *Chem. Rev.*, **110**, 932, 2010.
27. A. Conde, L. Vilella, D. Balcells, M. M. Díaz-Requejo, A. Lledós, and P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3887, 2013.
28. S. Das, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, and G. W. Brudvig, *Science*, **312**, 1941, 2006.
29. See G. B. Shul'pin, Oxidations of C–H compounds catalyzed by metal complexes, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, eds. M. Beller and C. Bolm, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Chapter 2.2, pp. 215–241.
30. J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Top Organometal. Chem.*, **35**, 29, 2011.
31. S. D. Pike, A. L. Thompson, A.G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, and A. S. Weller, *Science*, **337**, 1648, 2012.
32. G. van Koten, *J. Organometal. Chem.*, **730**, 156, 2013.
33. J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, **111**, 1761, 2011.
34. K. E. Allen, D. M. Heinekey, A. S. Goldman, and K. I. Goldberg, *Organometallics*, **32**, 1579, 2013.
35. M. C. Haibach, S. Kundu, M. Brookhart, and A. S. Goldman, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 947, 2012.
36. W. H. Bernskoetter and M. Brookhart, *Organometallics*, **27**, 2036, 2008.
37. I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, and J. F. Hartwig, *Chem. Rev.*, **110**, 890, 2010.
38. E. M. Simmons and J. F. Hartwig, *Nature*, **483**, 70, 2012.
39. M. Zhou, D. Balcells, A. Parent, R. H. Crabtree, and O. Eisenstein, *ACS Catal.*, **2**, 208, 2012.
40. M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.*, **103**, 1759, 2003.
41. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998; M. Lancaster, *Green Chemistry:*

An Introductory Text, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002; R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, 3352, 2008; P. Anastas and N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 301, 2010.

42. P. J. Dunn, A. S. Wells, and M. T. Williams (eds.), *Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
43. B. M. Trost, *Acct. Chem. Res.*, **35**, 695, 2002; G. J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, and R. A. Sheldon, *Science*, **287**, 1636, 2000.
44. G. E. Dobereiner and R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **110**, 681, 2010. A. J. A. Watson, A. C. Maxwell, and J. M. J. Williams, *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 240, 2012.
45. T. D. Nixon, M. K. Whittlesey, and J. M. J. Williams, *Dalton Trans.*, **753**, 2009.
46. T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **111**, 1309, 2011.
47. F. Li, C. L. Sun, H. X. Shan, X. Y. Zou, and J. J. Xie, *CHEMCATCHEM*, **5**, 1543, 2013.
48. B. Royo and E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1309.
49. C. Gunanathan, Y. Ben-David, and D. Milstein, *Science*, **317**, 790, 2007.
50. D. Balcells, A. Nova, E. Clot, D. Gnanamgari, R. H. Crabtree, and O. Eisenstein, *Organometallics*, **27**, 2529, 2008.
51. E. Balaraman, E. Khaskin, G. Leitus, and D. Milstein, *Nature Chem.*, **5**, 122, 2013.
52. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, **110**, 6474, 2010; M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 148, 2009.
53. J. M. Smieja and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, **49**, 9283, 2010.
54. D. Tilman, R. Socolow, J. A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville, and R. Williams, *Science*, **325**, 270, 2009.
55. TJ Korstanje, RJMK Gebbink, and R. J. M. Klein, *Topics Organomet. Chem.*, **39**, 129, 2012; J. C. Hicks, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2280, 2011.
56. A. G. Sergeev and J. F. Hartwig, *Science*, **332**, 439, 2011.
57. S. Wiese, U. J. Kilgore, D. L. DuBois, and R. M. Bullock, *ACS Catal.*, **2**, 720, 2012.
58. U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, *Angew. Chem. -Int. Ed.*, **48**, 6608, 2009.
59. A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, P. Robinson, and M. Vasiliu, *Science*, **331**, 1426, 2011.
60. R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.*, **1**, 134, 2008.
61. M. Nielsen, E. Alberico, W Baumann, H. -J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, and M. Beller *Nature*, **495**, 85, 2013.
62. C. Zamfirescu and I. Dincer, *Fuel Proc. Technol.*, **90**, 729, 2009.
63. K. C. D. Robson, P. G. Bomben, and C. P. Berlinguette, *Dalton Trans.*, **41**, 7814, 2012.
64. H. H. Brintzinger. D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143, 1995.
65. L. Y. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, and T. Ziegler, *Organometallics*, **14**, 2018, 1995.

349

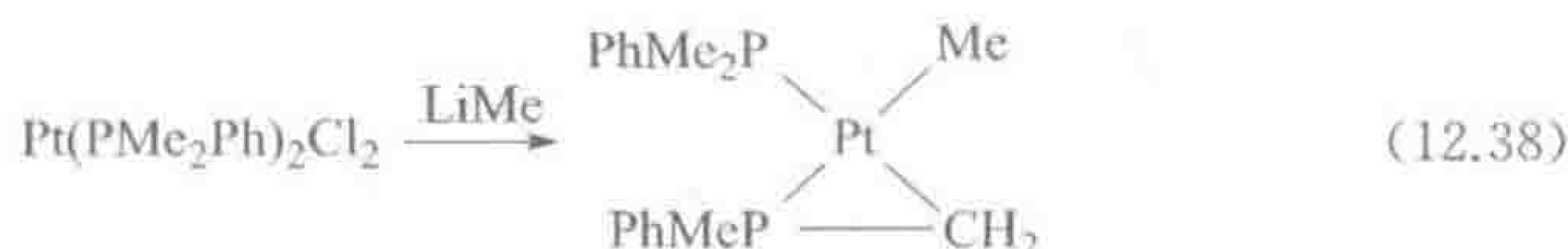
思 考 题

12.1 如图12.6所示的反应，其相关的从MeI和$[PtCl_4]^{2-}$出发的逆反应的机理是什么？将期望得到何种氧化加成产物？它具有怎样的构型？

12.2 以Grubbs催化剂$[RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)]$尝试催化乙基乙烯基醚$EtOCH=CH_2$发生复分解反应，只能得到一种稳定的金属配合物和一种等量的自由烯烃产物。推测这些产物的结构，并解释为什么是计量反应而不是催化反应。

350

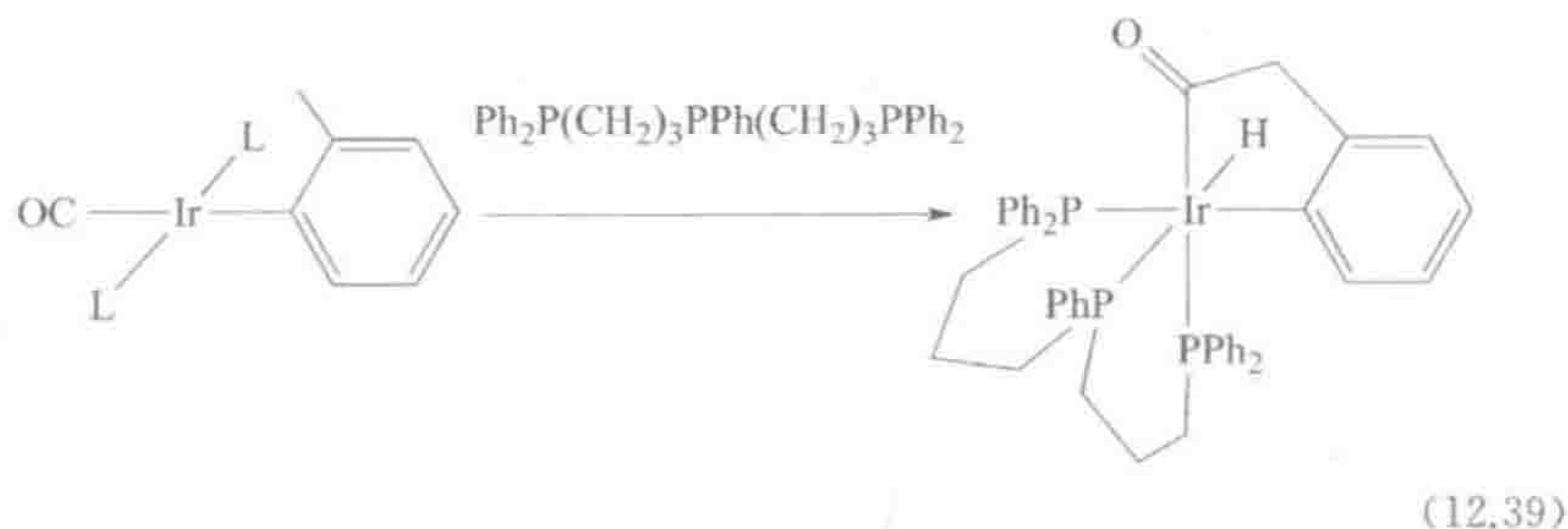
12.3 如下所示反应表面上看是环金属化反应，但是否存在与常规的氧化加成机理不同之处？请提出替代的机理。



(12.38)

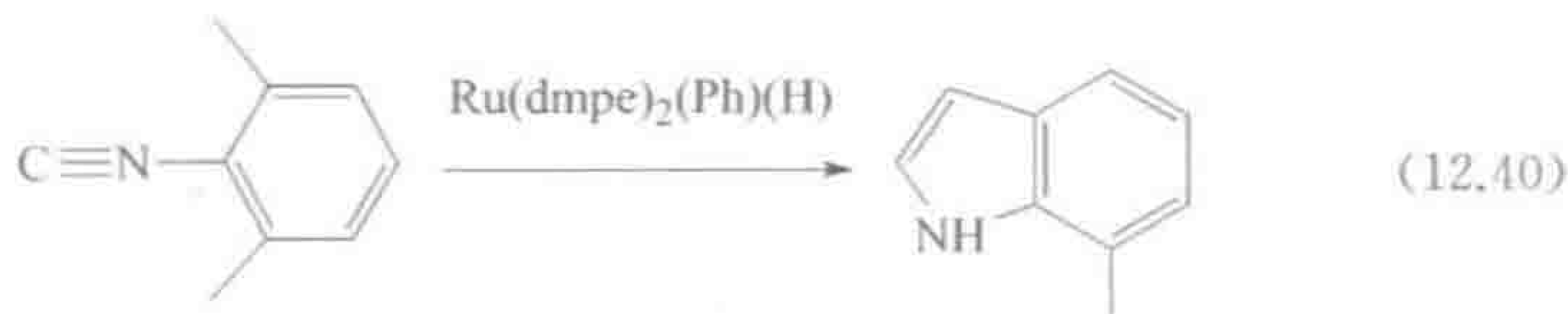
12.4 假设你准备考察以下配合物是否能结合CO_2。请描述每种情况下预期的产物类型：$[Re(PMe_3)_5]^-$，$(\eta^5-Indenyl)Ir(PMe_3)_2$和$CpMo(CO)_3H$。如果你有这三种样品，你将优先尝试哪一个，其最有可能结合CO_2？

12.5 为式12.39所示反应提出一个可能的机理。



(12.39)

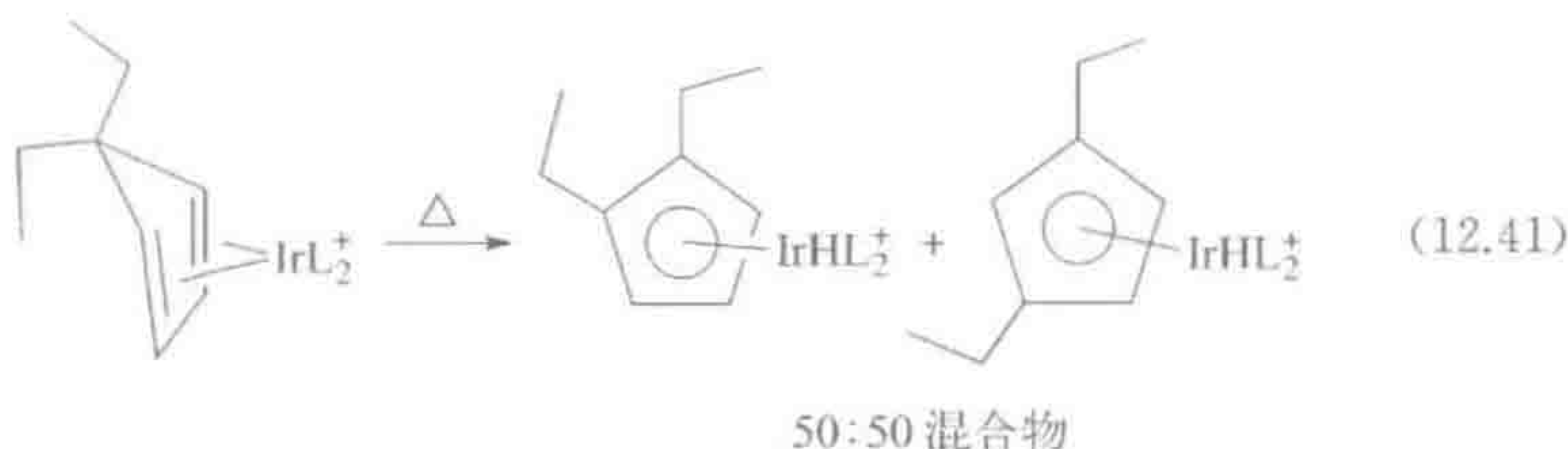
12.6 提出可能的机理，并说明如何通过实验加以验证。



(12.40)

12.7 提出可能的机理，并说明如何通过实验加以验证。

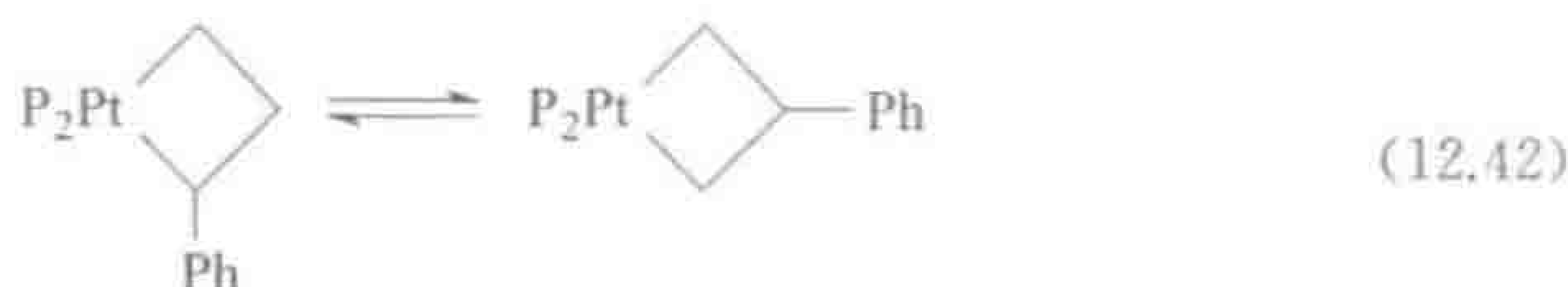
351



(12.41)

50:50混合物

12.8 为式12.42所示反应提出可能的机理，并说明进行验证的一些方法。



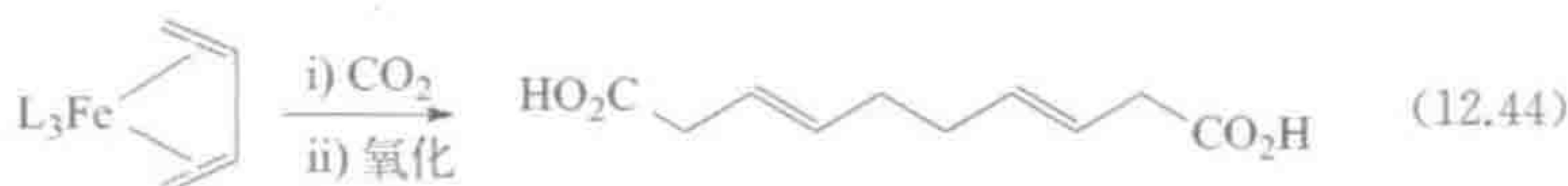
(12.42)

12.9 为式 12.43 所示反应提出可能的机理，并说明进行验证的一些方法。



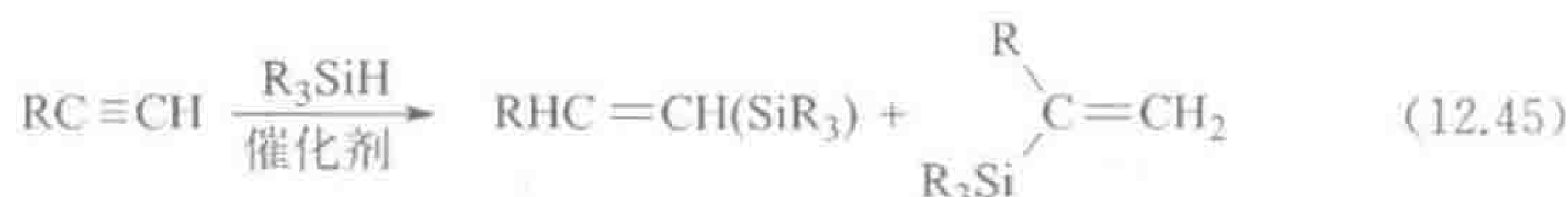
$$[(cod)IrL(thf)]^{+} \xrightarrow{HCOONa} [(cod)IrHL]^{+} \qquad (12.43)$$

12.10 解释式 12.44 中的产物是如何形成的。



(12.44)

12.11 许多催化剂都能催化氢硅化反应(如下所示)，包括均相和非均相催化剂。写出通式为 L_nM 的均相催化剂其可能的催化机理。



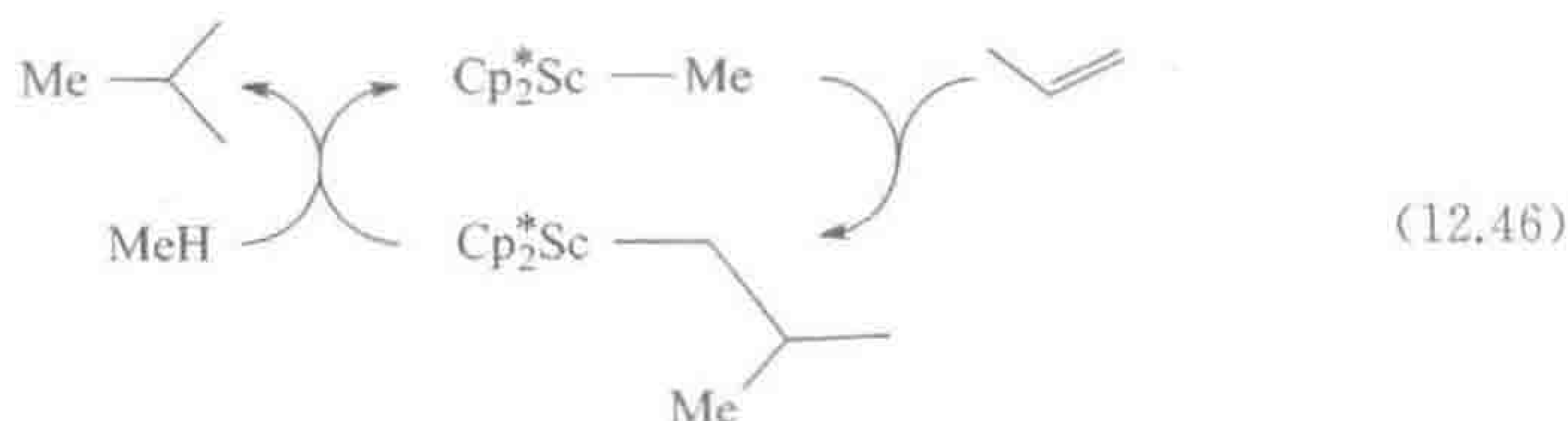
(12.45)

12.12 如果甲醇/HI 在类似于 Monsanto 乙酸工艺的体系中羰基化，但以[(dpe)RhI(CO)]为催化剂、同时有 H_2 存在时，从甲醇得到了乙醇。请给出两种可能的机理，并设计实验对两种机理加以区分。

12.13 在图 12.5 所示的乙酸工艺中，有时会有少量的乙酸酐生成。乙酸酐是怎样形成的？如何提高乙酸酐生成的速率？Eastman 乙酸酐合成工艺采用与 Monsanto 工艺相同的催化剂 $[RhI_2(CO)_2]^-$，将 MeCOOMe 和 CO 转化为 $(MeCO)_2O$，但需要添加剂 LiI。如果第一步是：LiI + MeCOOMe ⟹ MeI + MeCOOLi，请提出反应机理 (J.R. Zoeller, V.H. Agreda, S.L. Cook, N.L. Lafferty, S.W. Polichnowski, and D. M. Pond, *Catal. Today*, **13**, 73, 1992)。

352

12.14 为什么式 12.46 中甲烷活化步骤的机理是 σ-键复分解而不是氧化加成/还原消除？为什么不发生 β-消除得到 $Me_2C{=}CH_2$ 作为最终产物？



(12.46)

第 13 章 簇合物、纳米颗粒、材料及表面

现在我们越过单核金属配合物来了解一些更大的结构。首先从典型含有 2～50 个金属原子的簇合物开始，然后是含有 50～10^8 个金属原子的纳米颗粒(NP)，最后是本体金属有机材料。

配位不饱和(<18e)的 ML_n 片段能通过 M—M 键或桥联配体结合起来形成$[ML_n]_m$簇合物[1]。与形成链式或环状结构的第 14～16 族元素不同(如 C_6H_{12}和 C_8)，过渡金属作为缺电子的元素，倾向于形成簇合物以使 M—M 键的数量最大化，从而最大限度地共享有限的可用电子数。因此它们与缺电子也能形成大量簇合物的主族元素硼类似。

簇合物通常是由配体所围绕的稳定的金属小碎片。这样一幅画面可以最好地用来理解纳米颗粒的结构，纳米颗粒只是涉及了比簇合物更大的核。对于纳米颗粒，通常选择比 CO 更不稳定的配体，这样当催化反应的底物存在时，配体很容易解离、释放出表面金属原子，从而增强反应性。对于尺寸介于簇合物与纳米颗粒之间、含有约 50 个原子的结构，人们有时称为"纳米簇"。

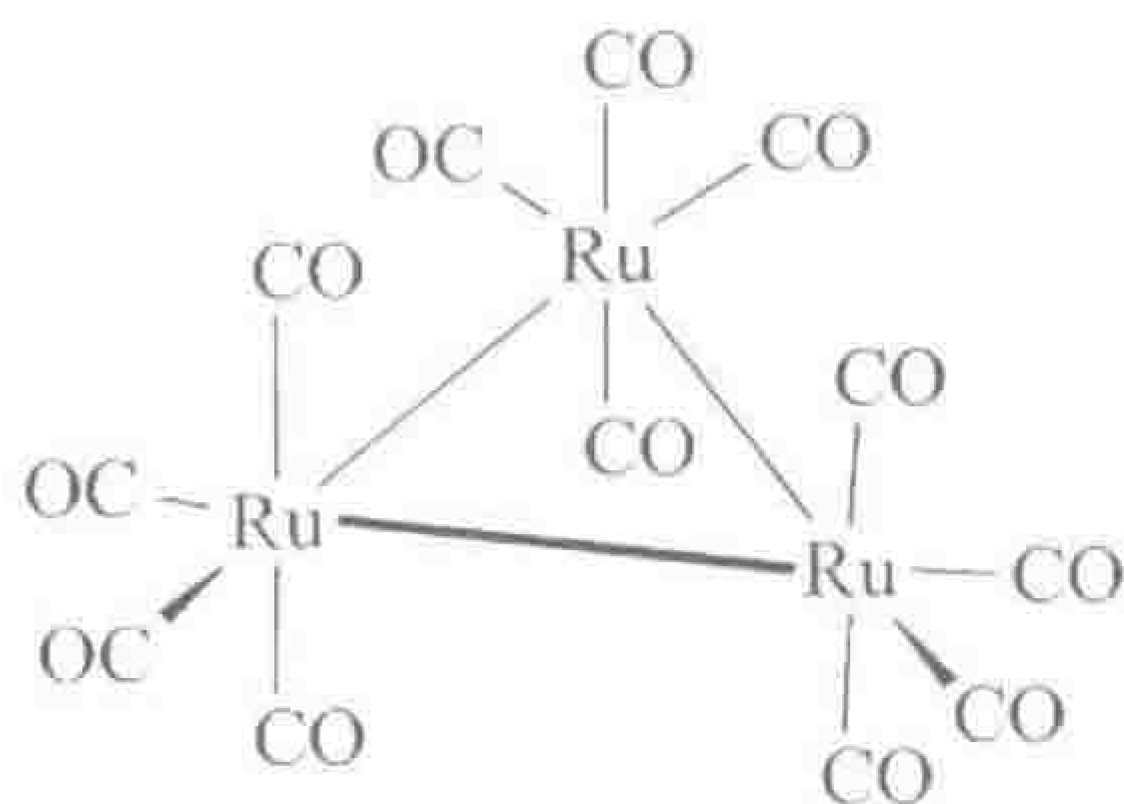
活泼的金属有机基团可以接枝在诸如 SiO_2 等材料的表面，从而得到不同寻常的反应模式。我们将用一些典型的实例来说明这些内容。

13.1 簇合物的结构

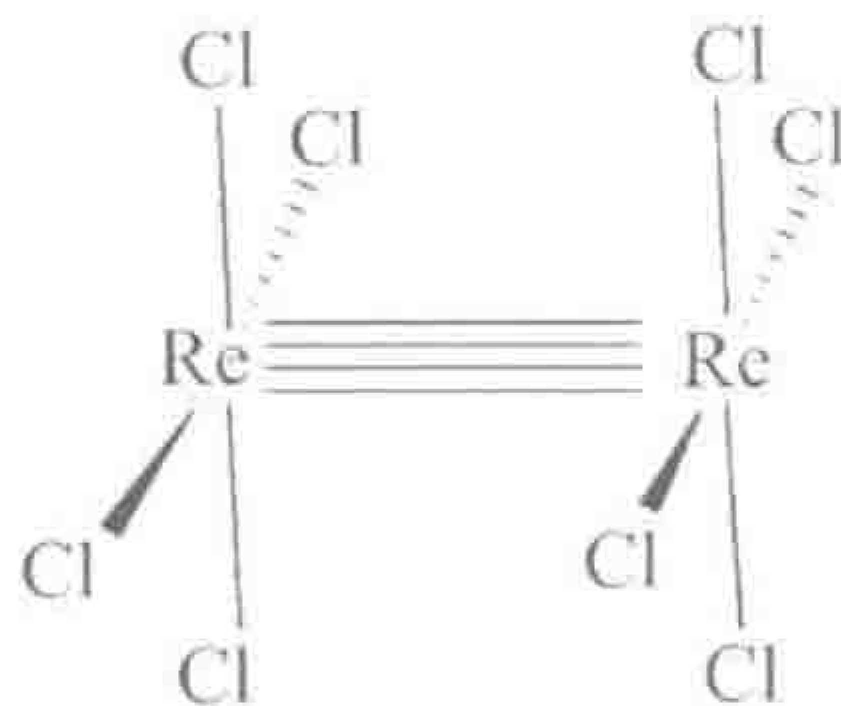
术语"簇合物"(cluster)在化学中被广义地用来指代相似单元的集合。在金属有机化学领域通常是指含有许多 M—M 键的配合物，但在生物无机或配位化学的用法中(第 16 章)，则被用来指代任何含有多个金属、仅通过桥联配体相连而没有 M—M 键的结构。

作为一个小位阻的强场配体，CO 是低价金属有机簇合物中最常见的配体，例如 $Ru_3(CO)_{12}$(**13.1**)。CO 具有足够小的立体位阻，使得簇合物中的每个金属可以键合足够数量的 CO 以达到电子饱和状态，但同时在相邻 CO 配体之间不引起立体排斥。

较高价态的簇合物如$[Re_2Cl_8]^{2-}$(**13.2**)也是存在的[2a]。正如我们对硬的、高价的 Re(Ⅲ)所预期的，有利的配体类型包括卤素、N 和 O 给电子配体，但很少是 CO。



13.1



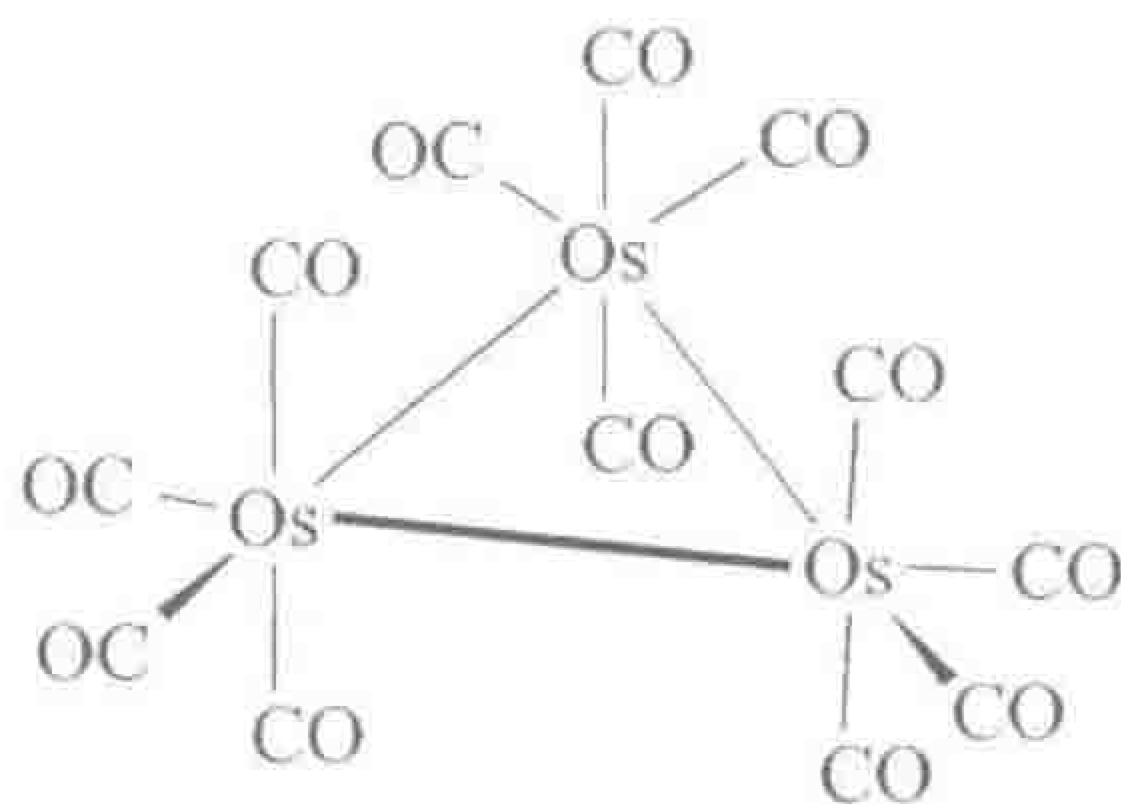
13.2

簇合物化学通常需要X-射线晶体衍射进行表征，因此其结构方面受到了最多的关注。M—M单键键长经常与金属单质中的键长相当，金属之间也可以通过配体如CO进行桥联。并不是所有的M—M键都具有桥联结构，如[$(CO)_5$Mn—Mn$(CO)_5$]就是一个比较罕见的没有桥联的结构，但其M—M键较弱[(28±4)kcal/mol]，键长也异常长，达到0.293 nm，与[$(CO)_3$Fe(μ-CO)$_3$Fe$(CO)_3$]中的0.246 nm形成对比。[CpCr$(CO)_3$]$_2$中M—M键也没有支撑，其键能仅为17 kcal/mol，因此甚至在25℃都能发生可逆的解离。本章我们仍使用传统的桥联成键模型，而不是在第89～90页提到的新方法[2b]。

355

13.1.1 有效原子序数(EAN)规则

只有比较简单的簇合物能用18e规则进行描述。例如，$Os_3(CO)_{12}$(**13.3**)中每个16e Os$(CO)_4$单元，通过形成两个M—M键、每个M—M键向每个金属提供1e达到18e结构。由于金属具有相同的电负性，因此M—M键对氧化态没有贡献——故该配合物含有18e Os(0)。



13.3

更为常见的是计算簇合物整体的电子数，而不是尝试计算每个金属各自的电子数。按照这一规则，$Os_3(CO)_{12}$是一个3×8e（Os是第8族金属）+12×2e=48e的簇合物。我们可能会认为3×18e=54e是正确的电子数，因为有3×9=27个轨道。两者之间的差异是因为在计算每个金属的电子数时，将M—M多计算了两次。当计算$Os^{(1)}$的电子数时，我们从记账的角度计算了最初来自$Os^{(2)}$的1个电子。在计算$Os^{(2)}$的电子数时，我们再次计算了同1个M—M的成键电子。6个M—M成键电子被计算了两次，因此在调整3个

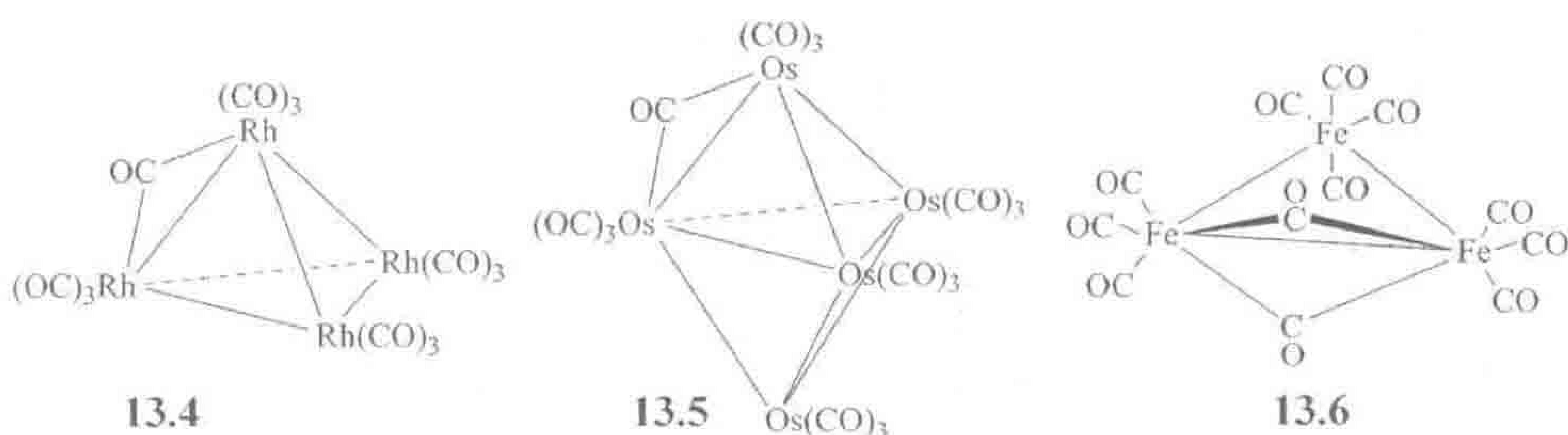
M—M 键引起的过度计算后，我们应该得到 $54-6=48$(e)。因为簇合物的电子数总是大于 18e，我们使用另一种名称，即有效原子序数或 EAN（the effective atomic number）规则。在 **13.3** 中，Os 含有与氡一样多的电子数，因此说它具有与 Rn 相同的有效原子序数。

对于一个含有 x 个核、y 个 M—M 键的簇合物，其电子数用 EAN 规则计算如式 13.1 所示。

$$\text{EAN 电子数} = 18x - 2y \tag{13.1}$$

例如 $Mo(CO)_6$，y 为 0，根据式 13.1 得到 18e。对于 $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$，y 为 1，因此其电子数为 $(2\times18)-2=34$(e)。实际上确实如此，因为 2 个 Mn 贡献 14e，10 个 CO 贡献 20e，因此这是一个 EAN 簇合物。48e 的 $Os_3(CO)_{12}$ $(y=3)$ 在前文已经讨论过。对于四面体的 $Rh_4(CO)_{12}$ (**13.4**)[①]，$y=6$，根据式 13.1 得出具有 60e，与实际情况一致。对于 TBP 构型的 $Os_5(CO)_{16}$(**13.5**)，$y=9$，我们预期该 EAN 簇有 72e，也正如所发现的一样。与端基 CO 一样，桥联 CO 也向整个簇合物贡献 2e，因此不能通过计算电子数来判断是桥联或者端基 CO。在等电子的第 8 族 $M_3(CO)_{12}$ 物种中，仅铁的簇合物 **13.6** 具有桥联的 CO，其他结构都没有（如 **13.3**）。在图 13.1 中，以上这些概念拓展至更为复杂的簇合物。

356



13.4　　**13.5**　　**13.6**

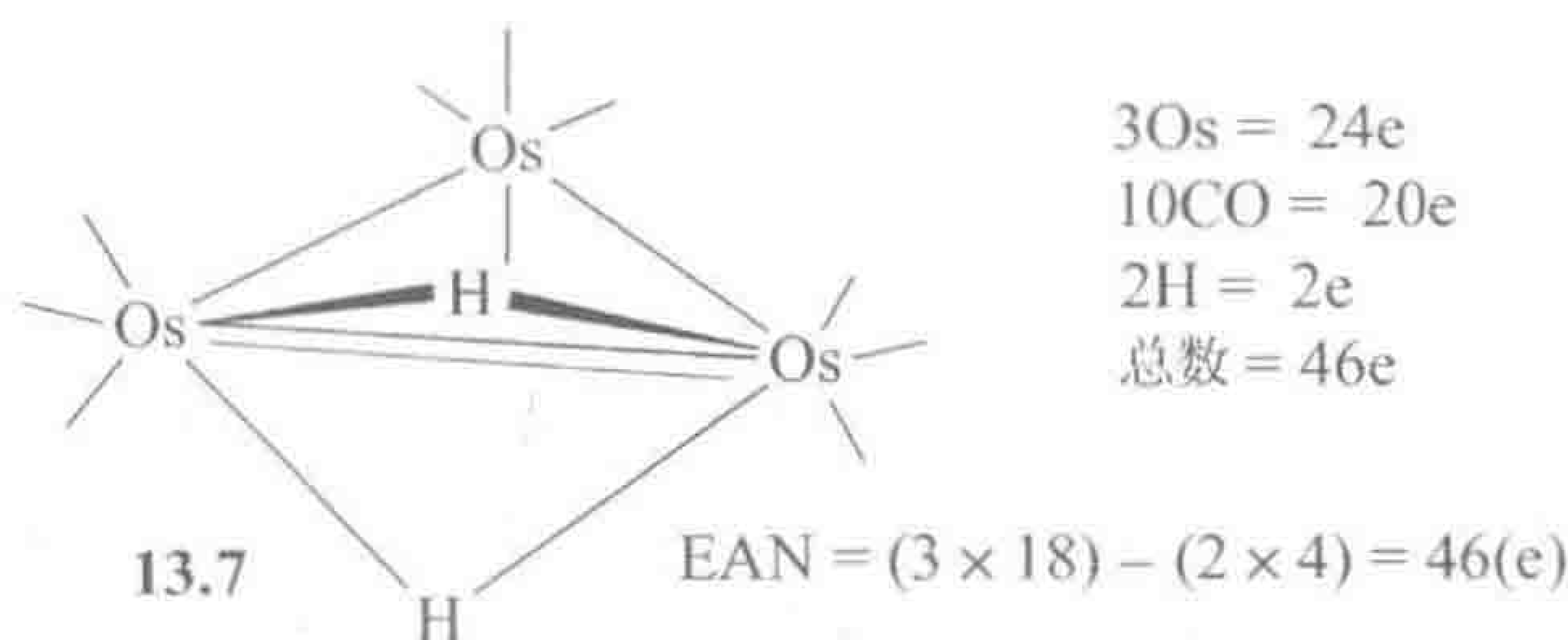
$Re_4H_4(CO)_{12}$	$4\times Re = 28$	$Fe_6C(CO)_{16}^{2-}$	$6\times Fe = 48$
	$4\times H = 4$		$1\times C = 4$
	$12\times CO = 24$		$16\times CO = 32$
	56		$2\times e^- = 2$
			86
$Os_3H_2(CO)_{10}$	$3\times Os = 24$	$Fe_3(\mu\text{-}CO)_2(CO)_{10}$	$3\times Fe = 24$
	$2\times H = 2$		$2\times \mu\text{-}CO = 4$
	$10\times CO = 20$		$10\times CO = 20$
	46		48

图 13.1　簇合物的电子数计算

① 译者注：原著有误，**13.4** 的结构与分子式不一致，多了桥联的羰基。

46e 的簇合物 $Os_3H_2(CO)_{10}$，比根据 EAN 规则计算的 48e 少 2e，因此是一个不饱和的簇合物，比 $Os_3(CO)_{12}$ 活泼得多。传统的观点认为该配合物含有一个 Os ═Os"双键"，因为对于一个含有四个 M—M 键的三核簇合物体系，根据 EAN 规则计算具有 46e。我们也许可以认为像 C ═C 双键一样，Os ═ Os 双键也是不饱和的。结构 **13.7** 显示该配合物具有两个 Os—H—Os 桥，可以看成是质子化的 M—M 键，就像在 3.3 节提到的 M(μ-H)M 桥。为了更清楚地表达 **13.7** 的结构，结构式中用从金属出发的没有标记的单短线表示端基羰基，弯曲的线表示桥联羰基①；仅明确显示出非 CO 的配体。

357

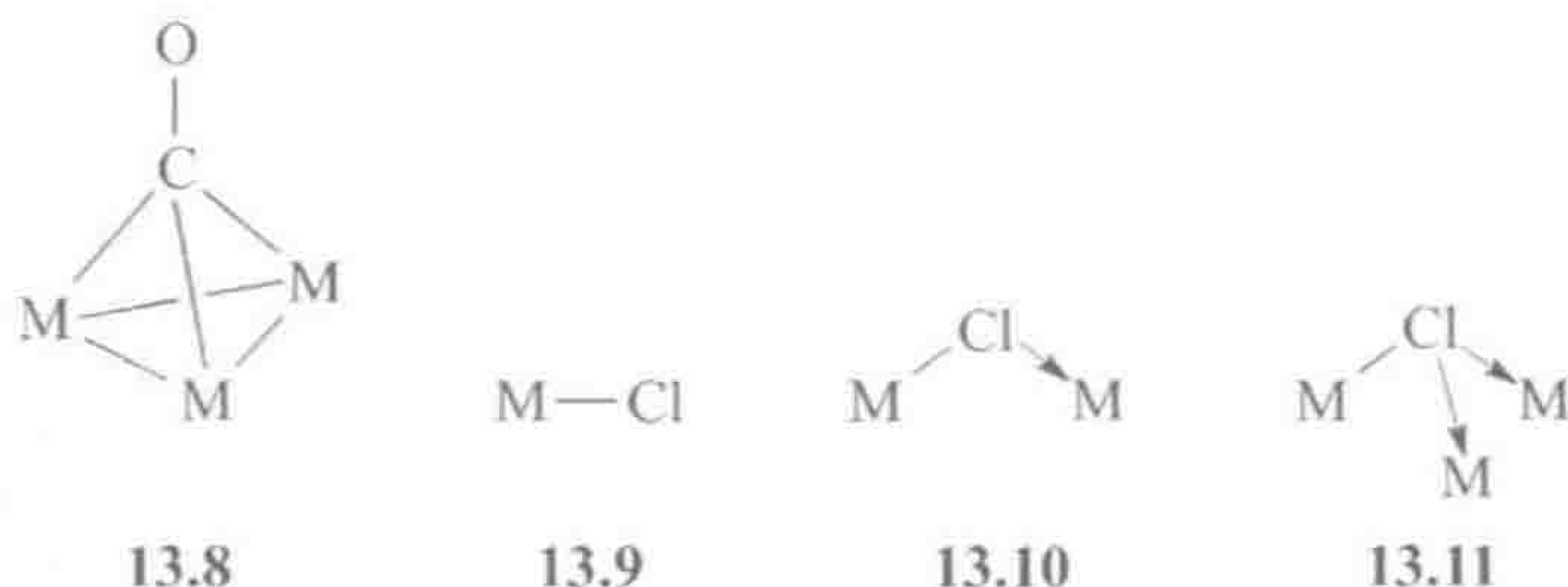


13.7

这意味着 Os ═Os"双键"事实上是存在两个氢桥的反映，每个氢桥都能打开而产生一个空配位。这使得二氢配合物要比 $Os_3(CO)_{12}$ 活泼得多，因此在三锇簇合物化学中是一个非常有用的起始原料。

四核第 9 族的簇合物 $M_4(CO)_{12}$ 具有 60e。根据式 13.1，满足 EAN 规则需要具有 6 个 M—M 键。如果我们知道存在多少 M—M 键，可以判断是否遵守 EAN 规则；或者我们假定一个符合 EAN 规则的结构，以此推测可能存在的 M—M 键的数量。

面式桥联(μ^3)是多核配合物中特有的一种成键模式。如果有一个面式桥联的 CO(**13.8**)，我们仅计算该 CO 向簇合物整体所贡献的碳的 2 个孤对电子。此外，一些配体具有额外的孤对电子，也能用于成桥。Cl 配体以端基形式 **13.9** 键合时是 1e 配体，当以边桥(μ^2)形式 **13.10** 键合时是 3e 配体，如果形成面式桥联(**13.11**)，则成为 5e 配体，这时它的两对孤对电子参与成键。



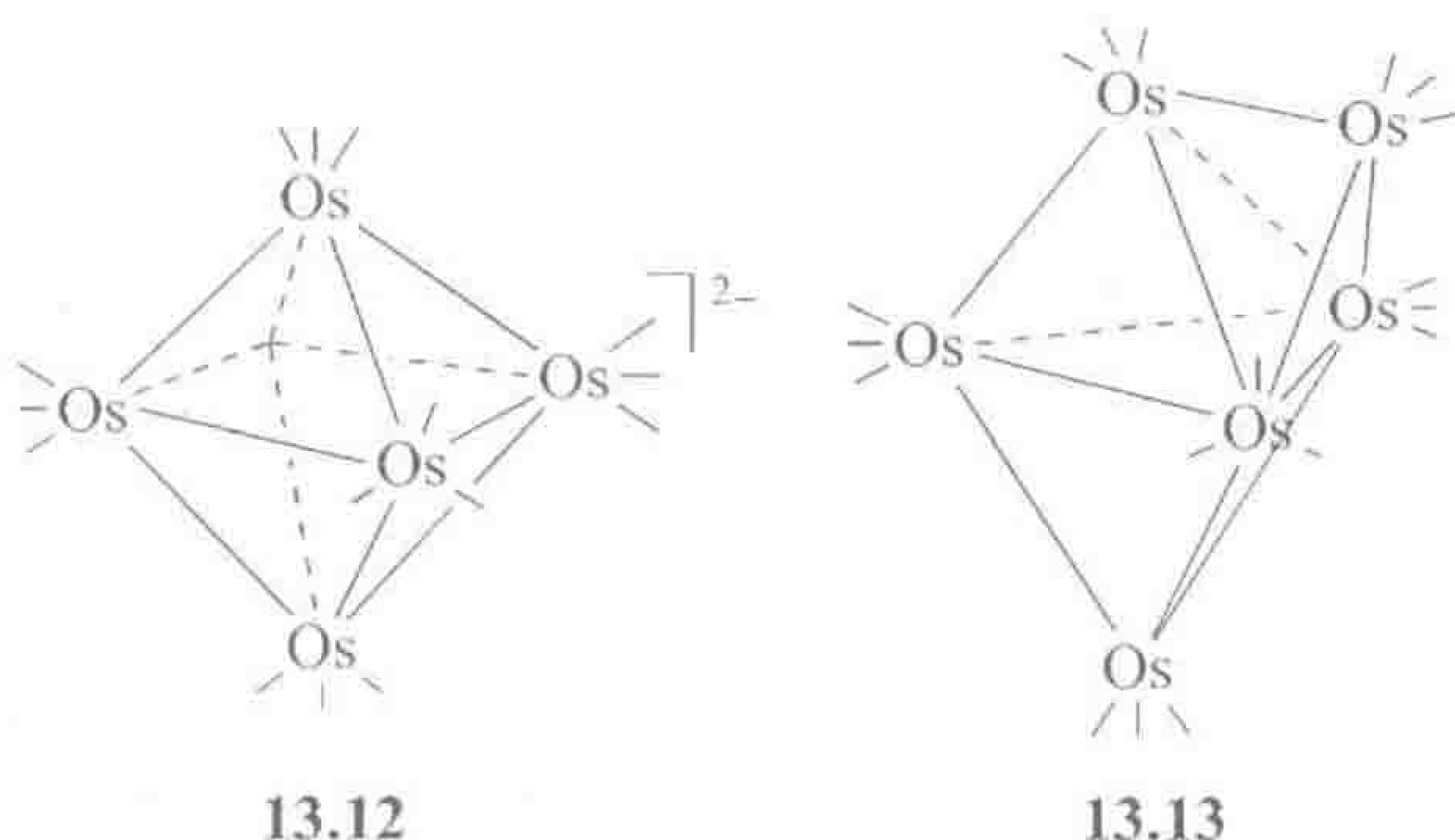
13.8　**13.9**　**13.10**　**13.11**

① 译者注：**13.7** 中没有桥联羰基存在，这里理解为 **13.7** 之类的结构中更妥当。

13.1.2　Wade-Mingos 规则

358

含有 6 个或以上金属时，EAN 规则开始失效。例如，$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$，**13.12**，有 86e。假设含有 12 个 M—M 键，式 13.1 预测满足 EAN 规则的结构应该有 84e。但该簇合物没有失去电子或脱除一个配体的趋势。$Os_6(CO)_{18}$，**13.13**，是真正的 84e 簇合物，并没有采取与之相同的 Os_6 八面体结构，但确实含有 12 个 M—M 键。



适用于这些非 EAN 簇合物的电子数计算模型是多面体骨架电子对理论，即我们所知悉的 Wade-Mingos 规则（W－M）[3]。根据这一模型，金属簇合物和相应的硼氢簇合物之间存在相似性。诸如 C 和 H 这类元素，电子数和轨道数相同，能形成闭壳层分子，如 CH_4。在碳右边的元素，如 N，电子数多于轨道数，因此形成的分子具有孤对电子，如 NH_3。类似于过渡金属，硼的电子数少于轨道数，因此在它形成的化合物中 BH_x 单元通过 2 电子 3 中心键簇合在一起以尽可能分享可用的很少的电子数，如 B_2H_6 中的情形。较高的硼氢阴离子（$n=6\sim12$）形成多面体结构，其中一些如图 13.2 所示，这些构成了所有 W－M 簇合物所采取的多面体结构的基础。Wade 簇合物的形状仅单纯取决于簇合物电子，即“骨架”电子（skeletal electron）的数量。

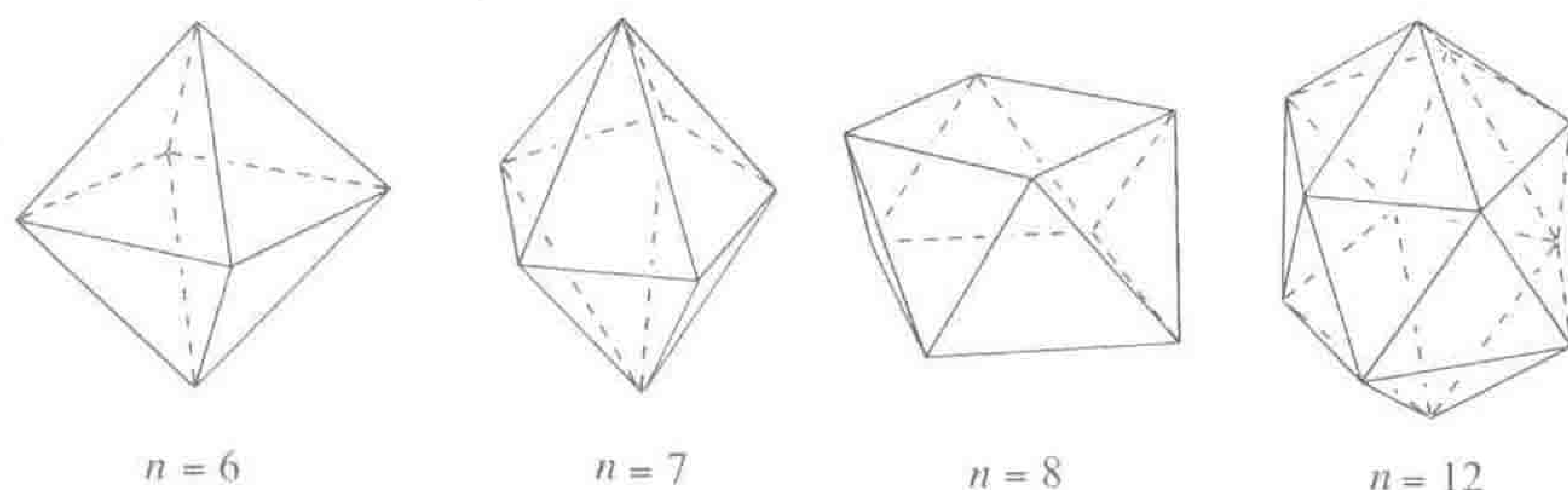


图 13.2　硼烷$[B_nH_n]^{2-}$所采取的一些常见多面体结构

为确定$[B_nH_n]^{2-}$的骨架电子，我们注意到每个 B 有一个非桥联的 B—H 键，是正常的 2e 共价键，需要 H 和 B 各提供 1 个电子。现在硼的 3 个价电子

中还剩余 2 个电子提供给簇合物，这意味着$[B_nH_n]^{2-}$含有 $2n+2$ 个簇合物电子，其中 $2n$ 个电子来自于 n 个 BH 基团，剩下的两个是 2 -净离子电荷。为了解这 $2n+2$ 个电子去了哪里，我们考虑每个 BH 单元有一个 sp 轨道指向簇合物的中心，一个 p_x 和一个 p_y 轨道指向沿着表面的方向(图 13.3)。分子轨道分析预测所有经向的 sp 轨道以同相的方式向一个低能级的轨道做贡献。侧面的 $2n$ 个 p 轨道，组合成 n 个满填的成键分子轨道和 n 个空的非键分子轨道。这一模型共提供了 $n+1$ 个成键轨道，可以容纳 $2n+2$ 个骨架电子。

359

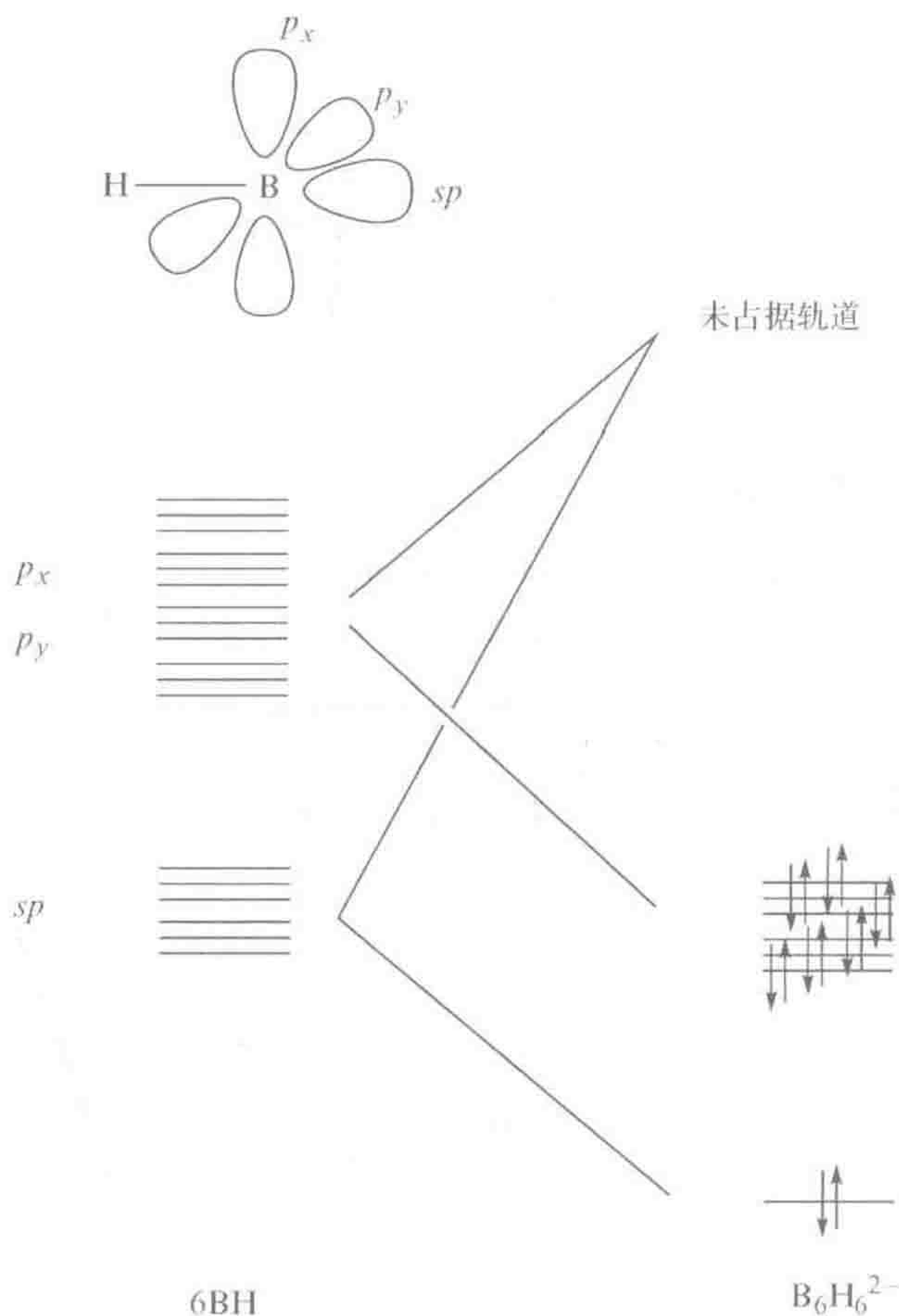
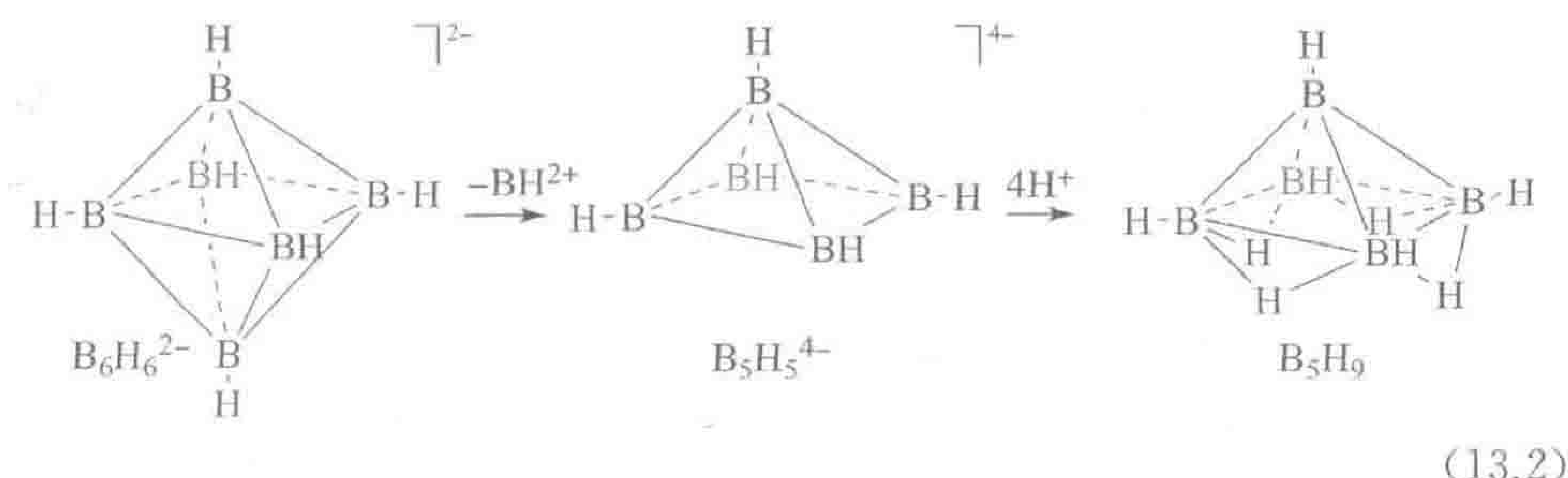


图 13.3 闭式硼烷簇合物$[B_6H_6]^{2-}$的 W - M 分析

由于多面体的形状仅取决于骨架电子的数量，我们能以 BH^{2+} 基团的形式移去一个顶点而不改变簇合物的形状，这是因为移去顶点时该顶点提供的两个骨架电子得以保留。因此从$[B_6H_6]^{2-}$中移去 BH^{2+} 可得到假设的$[B_5H_5]^{4-}$(式 13.2)。该物种保留了最初的多面体结构，如果加上四个 H^+ 中和四个阴离子电荷，则得到已知的中性硼烷 B_5H_9。这些氢被移去 BH^{2+} 基团后遗留下的电子密度吸引，在多面体包含缺失顶点的面上成桥。作为缺了一个顶点的物

360

种，B_5H_9 被描述为具有“巢式”(nido)结构。分子的所有顶点都被占据时则称为具有“闭式”(closo)结构。总体上，物种 $[B_xH_y]^{z-}$ 的骨架电子对数 e_{skel} 以及顶点的数目 ν 如式 13.3 和式 13.4 所示。



(13.2)

$$e_{skel}=\frac{1}{2}(x+y+z) \tag{13.3}$$

$$\nu=\frac{1}{2}(x+y+z)-1 \tag{13.4}$$

假定一个特定的硼烷簇合物其 BH 基团的数量是 x，我们需要确定它的顶点数。那么如果由 W－M 规则定义的顶点数 ν 恰好等于 x，每个顶点均将被占据，我们将得到一个闭式结构。此外，如果 x 是($\nu-1$)，将空出一个顶点，得到巢式结构。如果 x 是($\nu-2$)或($\nu-3$)，则将得到空出两个或三个顶点的网式(arachno)和丝式(hypho)结构。在这样的结构中，空的顶点倾向于处于相邻位置。

W－M 规则也适用于其他主族元素的簇合物。例如，$[Sn_6]^{2-}$ 是一个八面体的簇合物，具有 14 个骨架电子；因为 Sn 有 4 个价电子，2e 用于末端的孤对电子，类似于 $[B_6H_6]^{2-}$ 中的外部 B—H 键，剩余 2e 则作为骨架电子。我们也可以用类似具有相同骨架电子数的 L_nM 片段代替 BH 基团。由于过渡金属有 9 个轨道，根据 W－M 模型仅需要 3 个轨道用于簇合成键，我们首先不得不填满不需要用于簇合成键的 6 个轨道，以便了解剩余几个电子能用于簇合物的成键轨道。对于 $Os(CO)_3$ 片段，我们按如下方式分配 9 个轨道：(1) 3 个轨道由三个 CO 的三对孤对电子填充；(2) d^8 Os(0)总共 8e 中的 6e 用于填充另外 3 个轨道——这些电子用于向 CO 反馈；(3) 金属剩余的 2e 用于剩下的 3 个轨

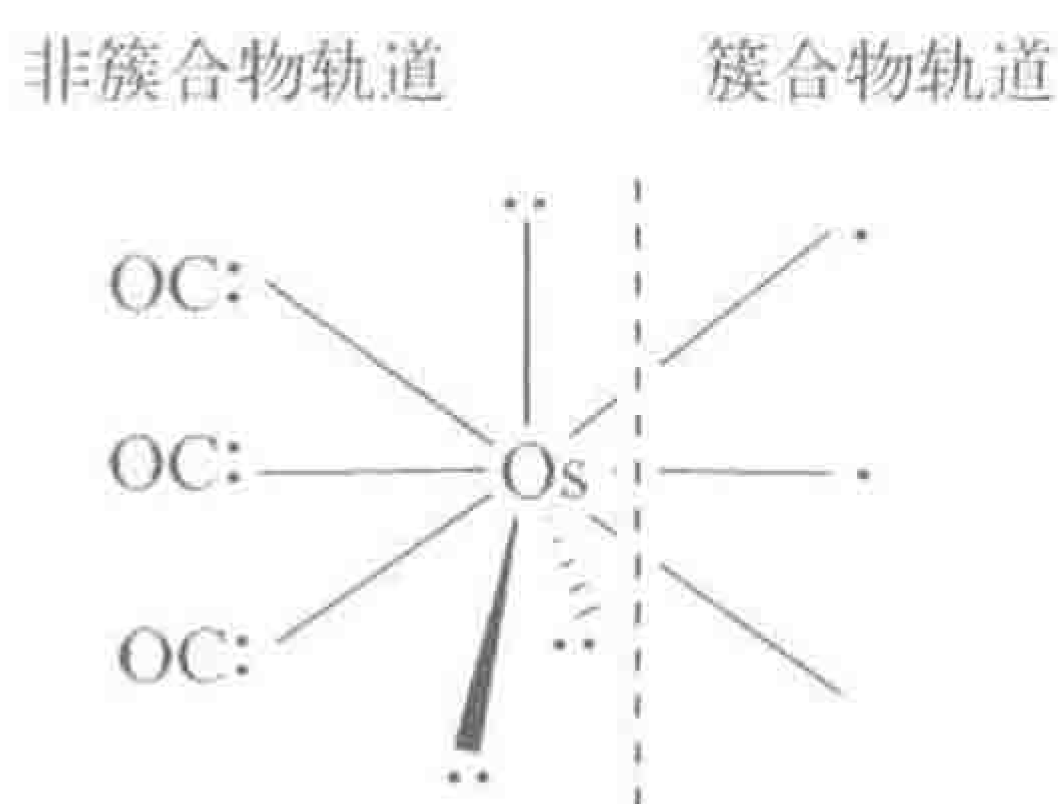
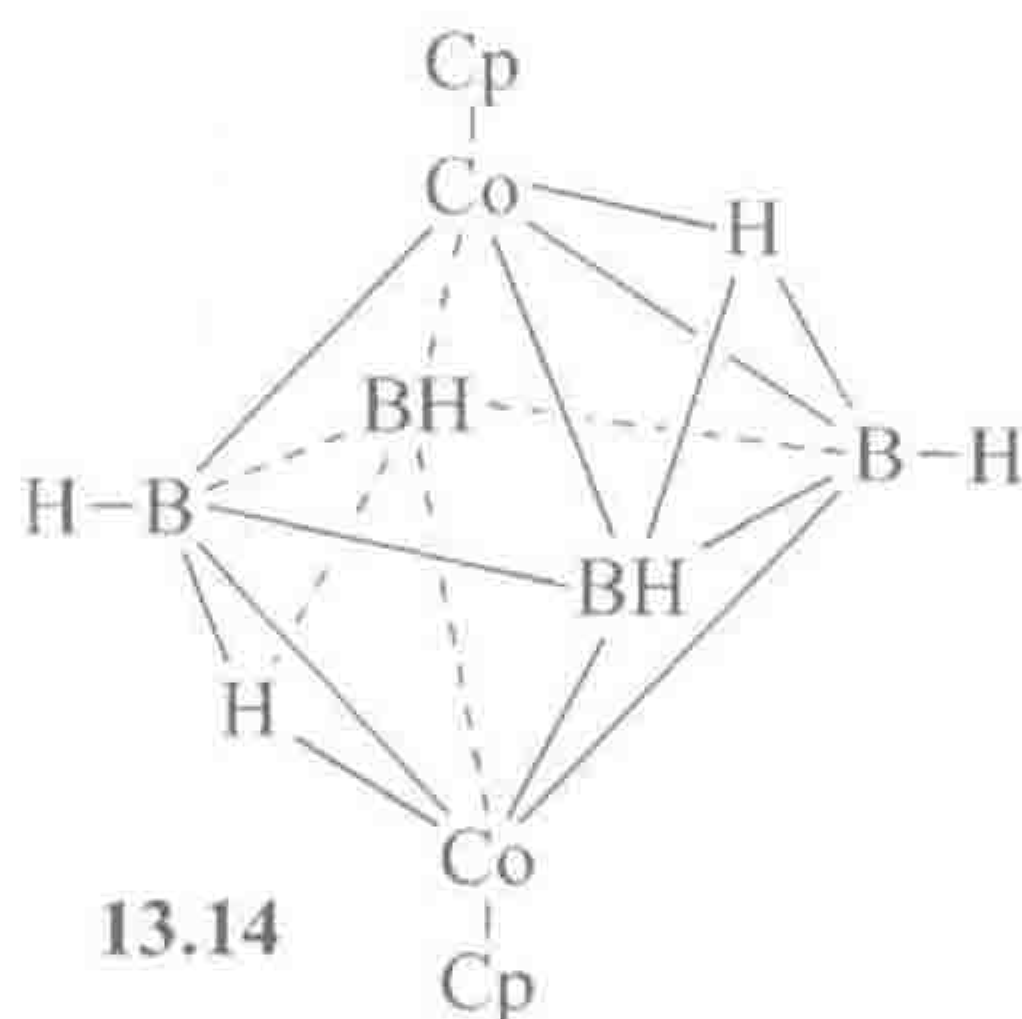


图 13.4　将 W－M 规则应用于过渡金属片段。$Os(CO)_3$ 中的 3 个 CO 提供 6e，这些电子占据金属 9 个轨道中的 3 个。金属 8 个电子中的 6 个占据 d_π 轨道，向 CO 进行反馈。金属剩下的 2 个电子填充虚线右边 3 个簇合物成键轨道

道，以形成簇合物(图 13.4)。这说明 $Os(CO)_3$ 片段提供了与 BH 基团相同的骨架电子数，即 2 个骨架电子。因此我们可以用 $Os(CO)_3$ 取代$[B_6H_6]^{2-}$中的所有 BH 基团而不改变 W - M 多面体结构。最后我们得到$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$，**13.12**，正是那个无法用 EAN 模型进行解释的簇合物。

在金属硼烷(metalaborane)中，一些顶点含有硼原子，其他是过渡金属，如 *closo* -$(CpCo)_2(BH)_4(\mu^3\text{-}H)_2$(**13.14**)。对于片段 MX_aL_b，W - M 规则分析使我们可以根据式 13.5 预测该金属片段用于簇合物成键的电子数 F，式中 N 是金属的族数。

$$F = N + a + 2b - 12 \tag{13.5}$$



13.14

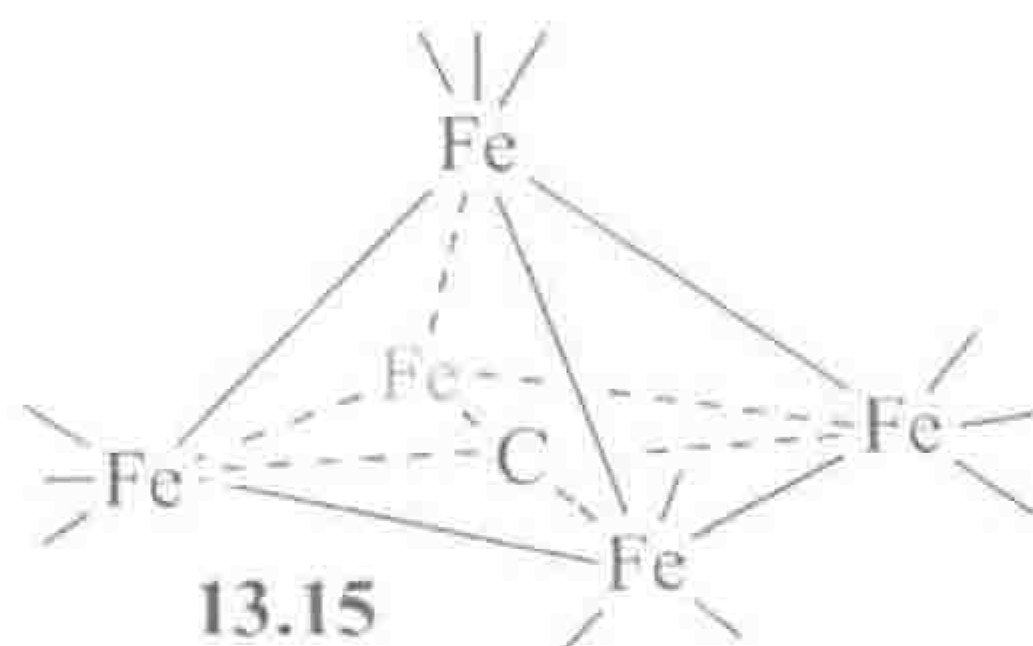
为确定簇合物的总电子数 T，我们可以根据式 13.6 将簇合物中所有金属片段提供的骨架电子数相加，再加上桥联配体通过边桥联、面式桥联或包裹方式(见如下示例)提供给簇合物的电子总数($\sum B$)，之后再调整簇合物整体的电荷数 z^-，其中对于桥联 H 配体 $B=1$，桥联 CO 的 $B=2$，μ^2-Cl 桥的 $B=3$ 等。簇合物中顶点的数量 ν 由式 13.7 得到。

362

$$T = \sum F + \sum B + z \tag{13.6}$$

$$\nu = \left(\frac{T}{2}\right) - 1 \tag{13.7}$$

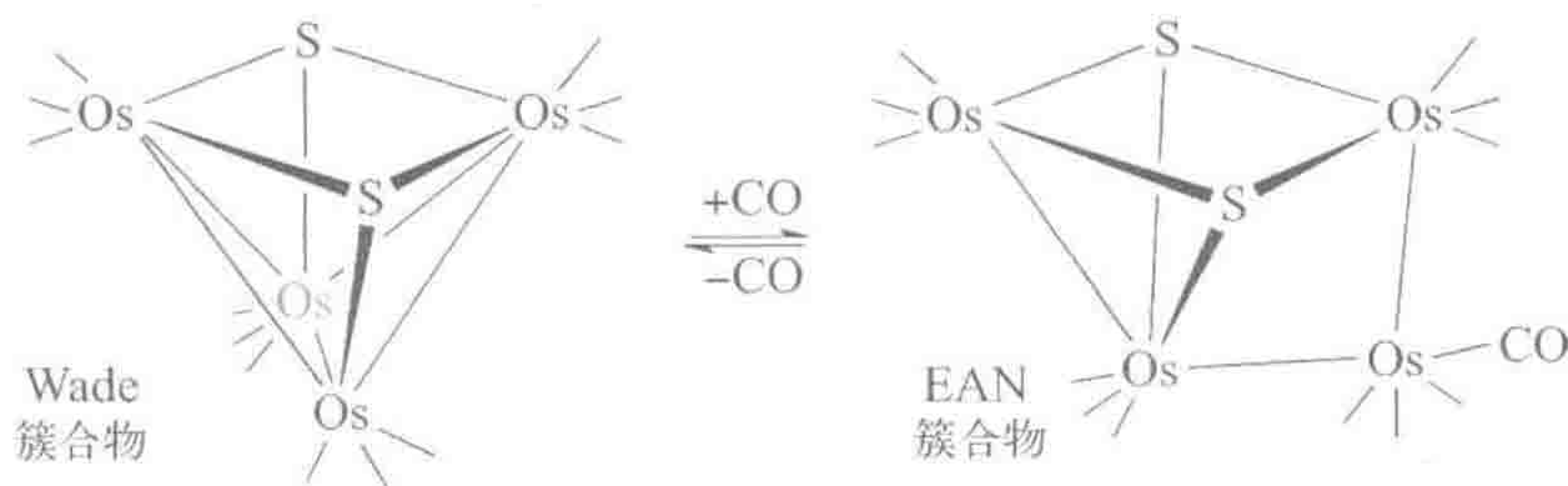
我们已经了解在一个硼烷簇合物中如果没有足够的 BH 片段占据顶点会发生什么——将得到缺一个顶点的巢式结构。对于过渡金属簇合物，同样也会如此。例如在 $Fe_5(CO)_{15}C$ 中，碳原子被包裹在簇合物内部，它的所有 4 个价电子都用于簇合物成键，故该碳原子不能被看作顶点原子。$Fe(CO)_3$ 片段与 $Os(CO)_3$ 是等电子的，故贡献两个簇合物电子。因此总 Wade 电子数是 $(5\times 2)+4=14$，顶点的数量是 $(14/2)-1=6$。这就要求具有如 **13.15** 所示的结构，该铁簇合物以及类似 Ru 和 Os 簇合物的实际结构也确实如此，结构中缺失一个顶点。



如果原子的数量多于它们能填充的顶点的数量时会发生什么呢？例如，$Os_6(CO)_{18}$是一个有 $6\times 2=12$ 个簇电子的物种。这意味着 W-M 规则需要的顶点数是 $12/2-1=5$。该分子的结构 **13.13** 显示，额外的金属原子在一个具有五个顶点的多面体的一个面上形成桥联，尽管不能占据顶点位置，但能以这种方式向簇合物贡献它的电子。

只有当簇合物的核数在 6～12 时，EAN 和 Wade 规则预测的结果才有所不同。经常我们观察到的是 W-M 结构，但有时会发现 W-M 和 EAN 簇合物都是稳定的。Adam 和 Yang 表明在这样的情况下，两种结构形式通过得到或失去一个配体很容易地相互转化(式 13.8)。

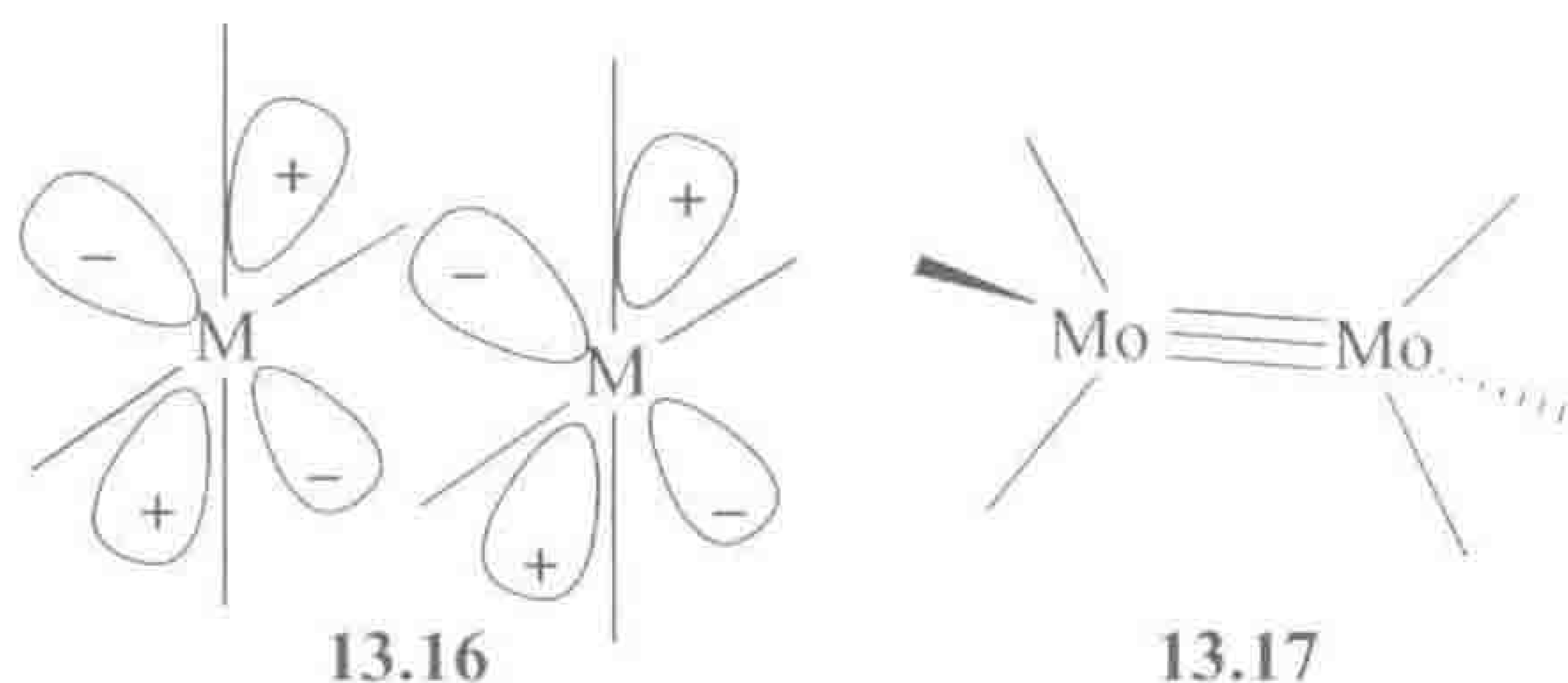
363



(13.8)

然而有一些结构，如$[Ni_2Sn_7Bi_5]^{3-}$，不遵从以上任何一种规则[4]。

(1) M—M 多重键和形式缩短　多重成键的物种例如$[Re_2Cl_8]^{2-}$(**13.2**)常见于中过渡金属元素，这些元素也形成强的 M≡O 多重键(11.5 节)。对于两个能形成 n 级键的 L_xM 单元，L_xM 片段必须具有 d^n 或更高的电子构型，因为它至少需要 n 个轨道中的 n 个电子用于形成 n 个 M—M 键，正如 CH 基团需要来自 3 个轨道的 3 个电子以形成 HC≡CH。在 **13.2** 中，两个平面正方形的金属片段相互面对面采取重叠式的几何构型。取 M—M 键的方向为 z 轴，四重键是通过每个 Re 的 d_z^2(一个 σ-键)、d_{xz} 和 d_{yz}(两个 π-键)以及 d_{xy}(形成 δ-键)轨道的重叠形成的。只有在采取重叠式的几何构型时，d_{xy}—d_{xy} 才有可能相互重叠形成 δ-键(**13.16**)。**13.2** 中的 M—M 键可描述为$\sigma^2\pi^4\delta^2$，而$(RO)_3Mo{\equiv}Mo(OR)_3$含有一个 $\sigma^2\pi^4$ 三重键，采取交错式几何构型 **13.17**。

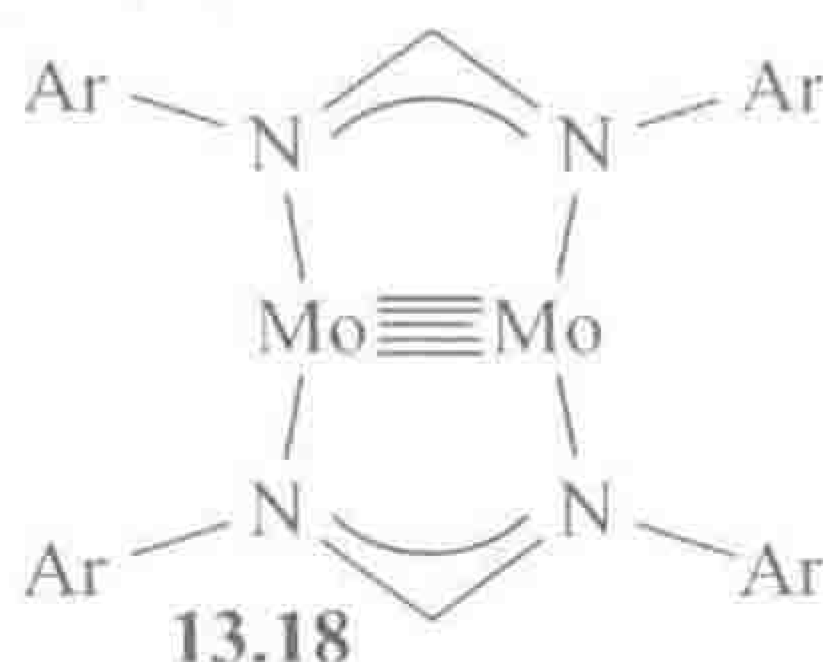


13.16　　13.17

M—M 多重键很短——对 Mo 而言，四重键的典型数据是 0.21 nm，三重键是 0.22 nm，双键是 0.24 nm，Mo—Mo 单键是 0.27 nm；与之对比，金属单质中 Mo—Mo 键长为 0.278 nm。目前只知道个别体系的键能——对于 **13.2** 中的 ReRe 四重键，键能为(85+5)kcal/mol，其中仅～6 kcal/mol 可归属为 δ-键，这使得该键能与氢键相当。

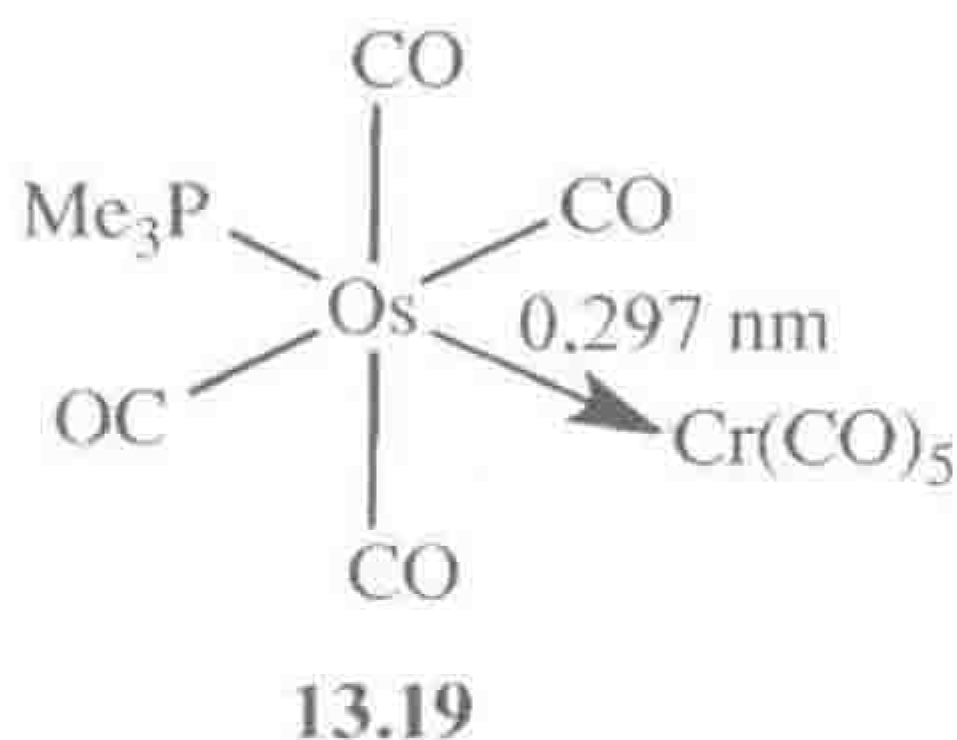
M—M 多重键的键长是通过形式缩短比例(Formal Shortness Ratio，FSR)进行判断的，FSR 定义为 M—M 键长除以合适的 Pauling 原子半径之和。例如，$[Re_2Cl_8]^{2-}$ 的 FSR 为 0.87。ArCrCrAr 中含有一个 CrCr 五重键(0.183 5 nm)[5]。对于二钼配合物 **13.18**，认为可能也存在五重键[6]。仅在气相中存在的双原子 Cr_2，是一个 d^6 Cr(0)的二聚体，理论上可以形成六级键，确实它的 FSR 更低，为 0.71，但键离解能仅为 33 kcal/mol，六重键可能并不是最好的模型。

364



13.18

(2) M—M 给予型键　如果一个还原的 18e Lewis 碱性金属与一个 16e 的 Lewis 酸性金属相邻，在两者间将形成弱的给予型键，Lewis 碱性的金属形式上作为 2e L 型配体向 Lewis 酸性金属提供电子。结构 **13.19** 含有一个 Os(0)电子给体和一个 Cr 或 W(0)电子受体，没有其他任何桥联配体能提供额外的帮助。其他一些例子参见生物无机金属簇合物中的假设(第 16 章)[7]。

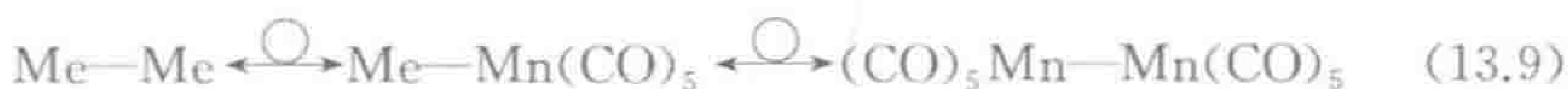


13.19

(3) 亲金属性 重的 d^{10} 金属能显示弱的同核 M…M 相互作用，最为熟知的是 Au…Au(亲金性)，在晶体结构中表现为短作用范围 0.28～0.3 nm，比范德瓦尔斯 Au…Au 非键作用距离 0.33 nm 更短；该相互作用的能量估计约为 5～15 kcal/mol[8]。Au(Ⅰ)偏好线性 AuL_2 的配位模式使其可以尽可能减少配体间的立体位阻效应，从而允许紧密的 Au…Au 接近。$[Pt(NH_2R)_4][PtCl_4]$(**13.20**)衍生物在固体状态和溶液中均形成线性的 M…M…M 链，说明 d^8 金属能显示类似的效果[9]。

13.2 等瓣相似性

Hoffmann[10]的等瓣相似性是一个统一性的原理，从成键模式方面识别出有机和无机结构间的相似性。不同的 L_nM 基团其轨道对称性和电子填充情况与 CH_3、CH_2或 CH 类似，且倾向于形成相似的键，那么认为它们与 CH_3、CH_2或 CH 等瓣。甲基自由基是一价的，因为其具有一个单电子占据的 sp^3 轨道。这一碎片具有一个轨道和一个"空洞"，为 7e 构型。对于 Me—X 中的 X 基团而言，甲基自由基可以被看作提供了一个空洞和一个轨道。Hoffmann 指出任何片段比如 $\cdot Mn(CO)_5$具有一个半充满的 σ-型轨道，那么其可能与甲基具有相似性。确实如此，$\cdot Mn(CO)_5$能取代乙烷中的一个甲基得到 $MeMn(CO)_5$，或者取代两个甲基得到$(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$。$\cdot Mn(CO)_5$的电子数比 $\cdot CH_3$多很多，所以这两个片段并不是等电子的，但它们用于成键的关键轨道在数量、对称性以及占据情况方面完全一样。用扭转双箭头表示等瓣相似，如式 13.9 所示。



$$Me—Me \longleftrightarrow Me—Mn(CO)_5 \longleftrightarrow (CO)_5Mn—Mn(CO)_5 \quad (13.9)$$

具有一个空轨道的 $Cr(CO)_5$ 有两个空洞，因此与 CH_3^+ 等瓣。正如 $Cr(CO)_5$与 CO 反应得到 $Cr(CO)_6$，CH_3^+ 与 CO 反应得到乙酰基阳离子 CH_3CO^+——一个可以由 MeCOCl 与 $AlCl_3$ 反应得到的 Friedel-Crafts 中间体。

CH_2片段可以通过改变杂化形式很灵活地使用它的两个轨道和两个空洞。如果 CH_2与两个 H 原子结合得到 CH_4，它采取 sp^3杂化，但如果与第二个 CH_2结合得到 C_2H_4，那么通过 sp^2杂化轨道形成 σ-键，通过 p 轨道形成 π-键。$Mo(CO)_5$因为也具有两个轨道和两个空洞，故与 CH_2是等瓣的。其中的空轨道是金属的 2e 空配位，另一个则是通常用于反馈的 d_π轨道。Fischer 卡宾$(CO)_5Mo═CR_2$表明了 $Mo(CO)_5$片段是如何替换烯烃 $R_2C═CR_2$ 中的 CR_2基团的。

表 13.1 显示了等瓣相似性是如何起作用的。我们需要通过式 13.10 计算

出金属片段$[MX_aL_b]^{c+}$中空洞的数量n_H，式中N是金属的族数。

$$n_H = 18 - N - a - 2b + c \tag{13.10}$$

这告诉我们哪些有机片段与我们所关心的金属有机片段是等瓣的。最直接的是与具有相同轨道数目的有机片段相似。对于金属片段，轨道的数量n_o是基于八面体模型计算得到的。如果金属片段中有三个配体，那么八面体的三个轨道可用。

366

表 13.1 等瓣关系①

无机片段	n_H	n_o	有机片段	配合物	等瓣于
$Mn(CO)_5$	1	1	CH_3	$Me—Mn(CO)_5$	Me—Me
$Mo(CO)_5$	2	1	$\{CH_3\}^+$	$Me_3P—Mo(CO)_5$	$Me_3P—Me^+$
$Mo(CO)_5$	2	2②	CH_2	$OC═Mo(CO)_5$	$OC═CH_2$
$Mo(CO)_5$	2	3②	CH^-	—	—
$Fe(CO)_4$	2	2	CH_2	$(C_2H_4)—Fe(CO)_4$	环丙烷
$Cp(CO)_2Mo$	3	2②	$\{CH_2\}^+$	—	—
$Cp(CO)_2Mo$	3	3②	CH	$Cp_2(CO)_2Mo≡CR$	乙炔
CpRh(CO)	2	2	CH_2	$\{CpRh(CO)\}_2(\mu-CH_2)$	环丙烷
$\{PtCl_3\}^-$	2③	1④	$\{CH_3\}^+$	$[Cl—PtCl_3]^{2-}$	Cl—Me
$\{PtCl_3\}^-$	2③	2③,④	CH_2	$[(\eta^2-C_2H_4)—PtCl_3]^-$	环丙烷

① n_H和n_o是空洞和轨道的数目。

② 重新杂化后以包括一个或多个d_π轨道。注意脱质子形式的相似性，CH_3、CH_2^-和CH^{2-}是等瓣的，CH_3^+、CH_2和CH^-等瓣，CH_3^{2+}、CH_2^+和CH等瓣。

③ 基于一个16e的闭壳层。

④ 基于平面正方形。

$$n_o = 6 - a - b + \pi \tag{13.11}$$

金属片段可以通过使用其d_π轨道组再得到最多三个轨道；在式13.11中这些轨道用π表示，π可以是0～3。参考表13.1可知，我们将会经常求助于使用d_π轨道组。例如，根据式13.10和式13.11，$Mo(CO)_5$与CH_3^+等瓣（$n_H=2$，$\pi=0$，$n_o=1$）。如果再考虑一个额外的满填d_π轨道，该片段成为（$n_H=2$，$\pi=1$，$n_o=2$），于是与CH_2等瓣。这说明$Me_3P—Mo(CO)_5$或$Me—Mo(CO)_5$中的键没有显著来自于d_π轨道的贡献，而$OC═Mo(CO)_5$的双键具有显著的Mo向CO的π-反馈成分，则需要一个d_π轨道强有力的贡献。

CH具有三个轨道和三个空洞，最直接的是与第9族$M(CO)_3$片段如$Co(CO)_3$相似。图13.5显示了利用$M(CO)_3$和CH① 的等瓣置换，在概念上

① 译者注：根据图13.5，这里应为CR。

逐步从碳氢四面体烷转化为四面体 $M_4(CO)_{12}$ 簇合物。$Co_4(CO)_{12}$ 具有桥联羰基结构，仅 Rh 和 Ir 的类似物中 CO 均为端基形式；对于 Co 而言，全部端基羰基的结构仅比真实的结构不稳定约几个单位 kcal/mol，因此并不能认为这与等瓣相似性不符合，或者因为不能预测其桥 CO 的结构而否定任何电子数计算法。结构 **13.24** 对于 Co 最为常见，通常被认为是一个含有 μ^3-卡拜的簇合物。结构 **13.23** 通常被看作 $Co_2(CO)_8$①的桥联炔烃配合物，结构 **13.22** 则是 $Co(CO)_3$ 的环丙烯基配合物。全碳化合物 **13.21** 不稳定，会回到两分子炔烃的形式，但当 R 基团位阻非常大时，可以得到稳定的四面体烷 C_4R_4。

367

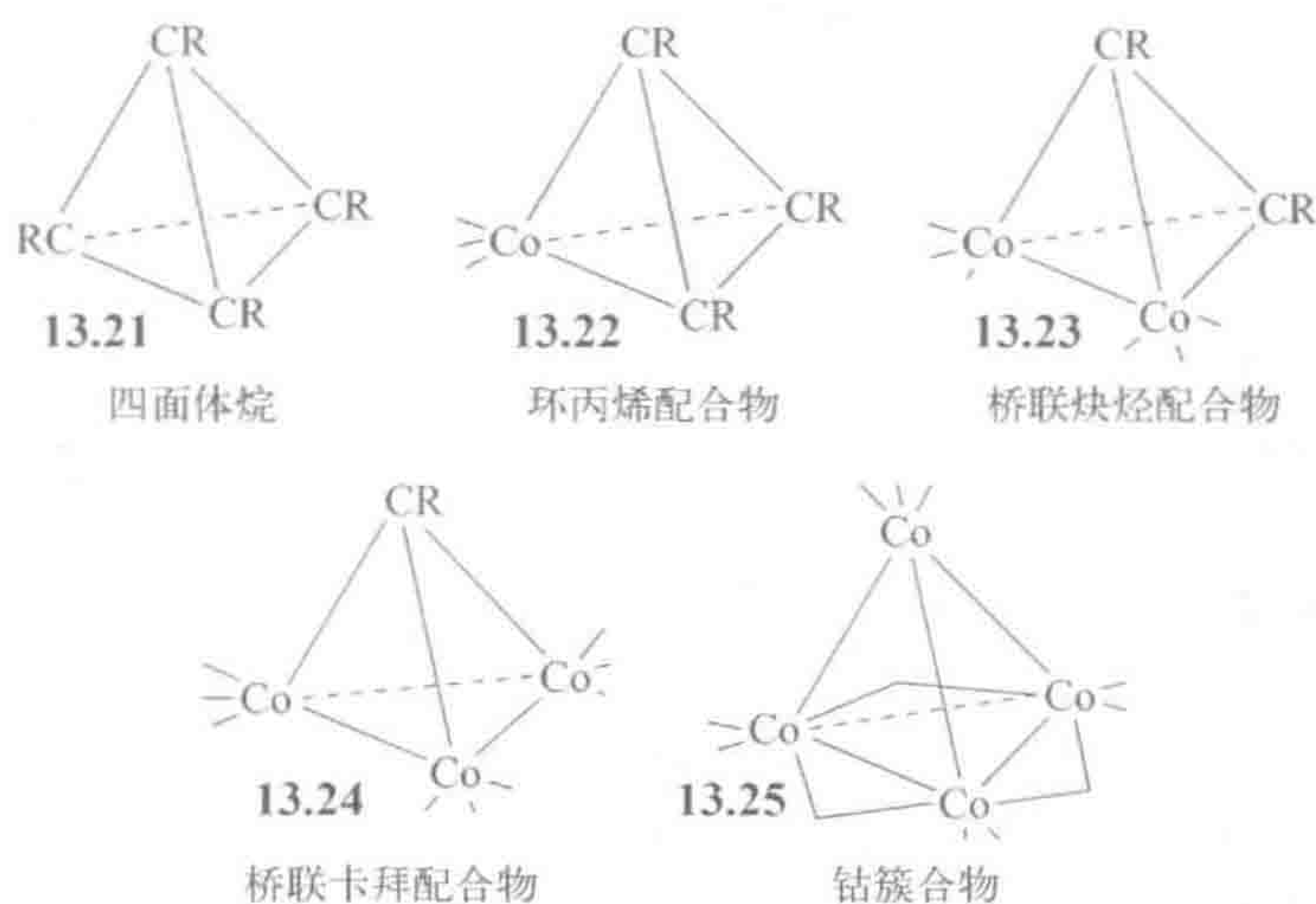


图 13.5　用 $Co(CO)_3$ 逐步等瓣置换四面体烷中的 CR。图中显示 $Co_4(CO)_{12}$ 具有桥联羰基结构

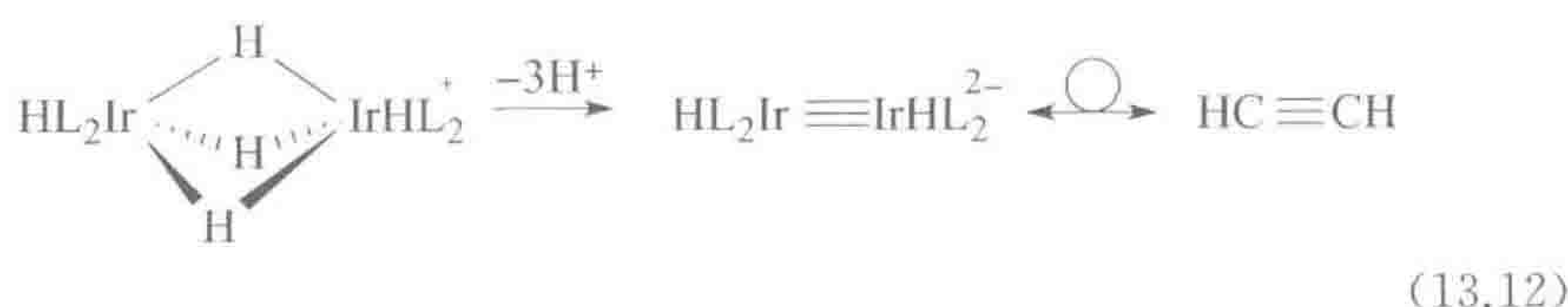
对于倾向于 16e 构型的金属，如 Pt(Ⅱ)，空洞的数目需要基于 16e 而不是 18e 的闭壳层加以确定，因此式 13.10 中 18 要换成 16。这是因为第 5 个 d 轨道尽管是空的，但能级太高而无法使用，这两个空洞因而不予以考虑。例如，认为 14e 的$[PtCl_3]^-$ 片段具有两个空洞，而不是四个。轨道的数量也是基于平面正方形的结构进行计算的，因此式 13.11 中 6 要换成 4，故$[PtCl_3]^-$ 有一个轨道，与 CH_3^+ 等瓣相似。这两个片段都能与 NH_3 形成配合物，如$[H_3NPtCl_3]^-$ 和$[H_3NCH_3]^+$。Pt 的一个额外非键轨道也能参与作用（$\pi = 1$），因此有两个轨道和两个空洞，从而使$[PtCl_3]^-$ 与 CH_2 等瓣。这两种片段都能与乙烯形成配合物，分别为$[(\eta^2\text{-}C_2H_4)PtCl_3]^-$ 和环丙烷。

任何桥联的氢都能以质子的形式被除去，留下伴随桥联的 M—M 键；例如，式 13.12 中双核氢化物与乙炔等瓣，因为 15e 的$[IrHL_2]^+$ 片段有三个空洞和三个轨道。CO 配体无论是以桥基还是端基形式成键，均起到相同的作用

368

① 译者注：根据 **13.23** 的结构，这里应为 $Co_2(CO)_6$。

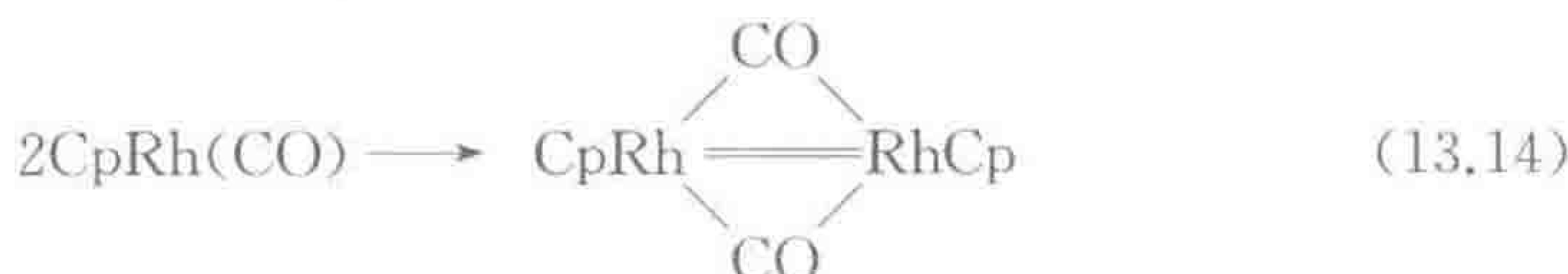
(式 13.12①)，但等瓣的铑二聚体(式 13.14)具有两个桥联的 CO 配体。



(13.12)



(13.13)



(13.14)

我们不应该对这样一个简单的模型期望太多。许多与稳定的有机化合物等瓣相似的金属有机分子并没有合成得到。最后，等瓣相似性是结构方面的相似——例如，我们不能期望它能预测反应机理。等瓣概念在近几年得到很大的发展，特别是在金属配合物方面[10b]。

13.3　纳米颗粒

纳米颗粒(NP)，在较早的文献中被称作胶体，在各种各样的实际场合中都有可能出现，如金或银纳米颗粒使被其沾染的玻璃分别显深红色或亮黄色，TiO_2 纳米颗粒是涂料的白色基底材料。令人惊讶的是，大块的金属银或铜在高湿度的条件下会释放出金属纳米颗粒，这说明从史前时期开始人类就已经暴露在这些纳米材料中[11, 12]。

纳米颗粒引起了研究人员的强烈关注，在近期已有大量的应用报道，特别是在生物医药和能源转化领域[13]。它们几乎能从任何物质形成，但与金属有机化学最为相关的是过渡金属纳米颗粒。它们是 1～100 nm 的小颗粒，最小的颗粒有时被称作纳米簇。纳米颗粒的关键特征是每单位质量的材料具有很大的表面积——很大比例的原子位于表面上。最理想的合成路线是能对颗粒大小、大小分布以及表面性质(经常由表面活性剂或配体稳定的)进行控制。由于少量的杂质会影响纳米颗粒的生长，不可重复性是该领域的一个问题。

369

纳米颗粒也能在看起来是均相的催化剂中不知不觉地形成，并起到催化作用[14]。例如，Pd 纳米颗粒能催化 9.7 节所有的 C—C 偶联反应。金属纳米颗粒也能特意地被应用于催化[15]。

纳米颗粒使金属在表面的含量最大化。金属粉末，比如新鲜沉淀的钯金属，典型颗粒直径在 10^4 nm 级别，仅约 0.05%的钯位于表面。与之相反，直径

① 译者注：原著错误，根据上下文这里应为式 13.13。

为 1.2 nm 的小纳米颗粒有～50%的钯原子在表面上(图 13.6)，每一个都是潜在的催化中心。改变纳米颗粒的大小和形状也改变了材料自身的性质。随着颗粒尺寸增大，典型本体金属的性质逐渐增强，因此纳米颗粒具有与本体材料不同的物理性质，如金纳米颗粒呈深红色。图 13.6 显示了与球状颗粒相关联的金属原子的"幻数"，遵从式 13.15，式中($10n^2+2$)项表示一个紧密完美堆积的纳米颗粒第 n 层的原子数，尽管这种完美只是一种理想状态。

$$原子数 = 1 + \sum_{1}^{n}(10n^2 + 2) \tag{13.15}$$

满壳层"幻数"簇合物					
层数	1	2	3	4	5
簇合物中的原子数	M_{13}	M_{55}	M_{147}	M_{309}	M_{561}
表层原子所占百分数	92%	76%	63%	52%	45%

图 13.6　具有 1 到 5 层原子的紧密堆积理想纳米簇，以及这些纳米簇的原子数目(幻数)。来源：Aiken 和 Finke，1999 [49]。引用已得到 Elsevier 许可

以无机盐或金属有机前体化合物为原料进行合成，纳米颗粒的大小、形状以及表面性质由反应条件控制[16]。引发后颗粒开始生长。如果引发相对快于生长，颗粒会很小且数量很多，如果引发相对较慢，形成的颗粒大、数量少。添加剂如聚乙烯醇($CH_2—CH_2OH$)$_n$结合在颗粒表面上，使颗粒生长减缓并抑制结块。纳米颗粒可能具有与本体金属相同的紧密堆积结构，只是纳米晶体特有的面的结构显著不同。如果添加剂选择性地结合在生长中纳米晶体的特定面上，颗粒在该面的生长被选择性地压制，从而对纳米晶体的形状产生影响。近期在样品制备和仪器方面的进步，使得人们可以利用透射电子显微镜以原子水平的分辨率对 Pt 纳米颗粒的生长细节直接成像；尤其是发现纳米晶体能通过获得一个特有的定向，如它们的晶格匹配而发生合并[17]，像 Os_3 一样小的簇合物也可以成功成像[18]。

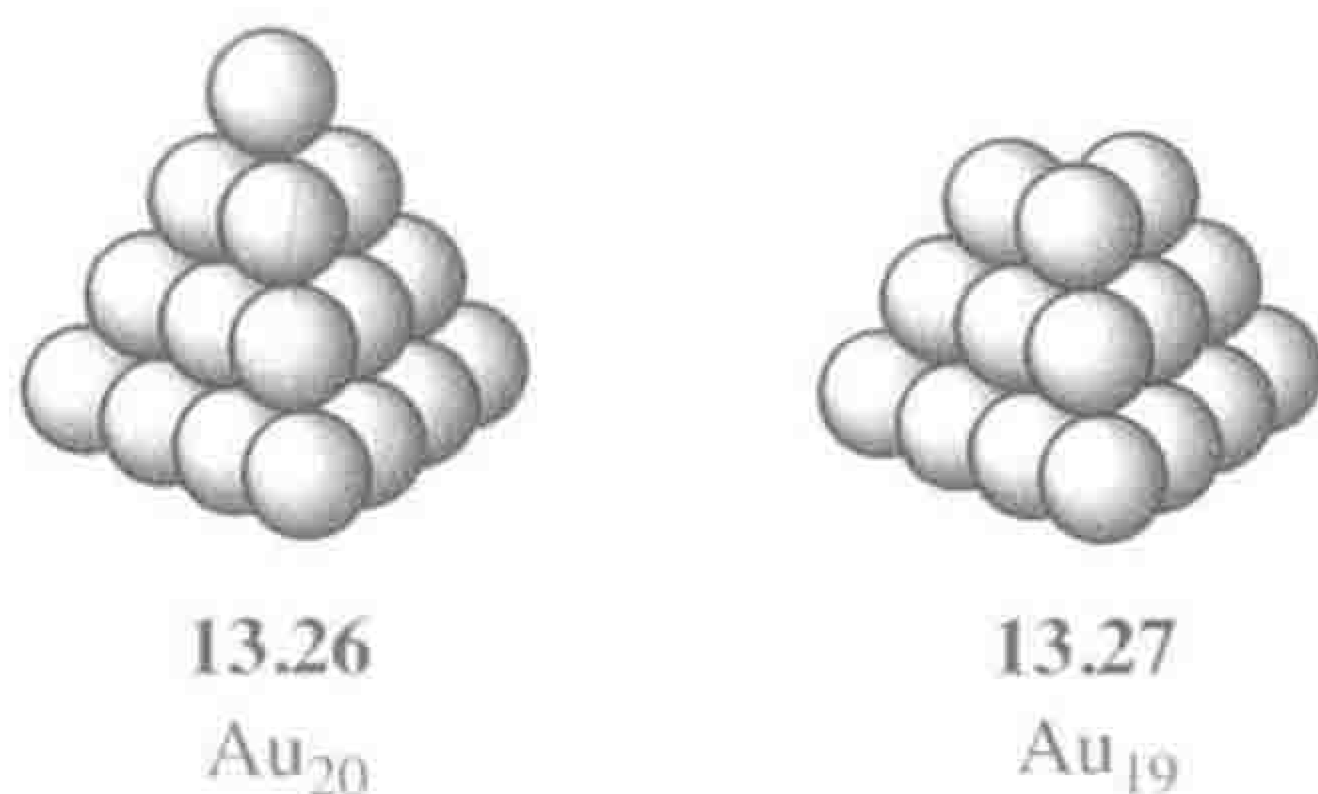
370

悬浮在烃类中的铁或钴磁性纳米颗粒，能作为磁响应液体，当处于磁场中时能形成液封。钴纳米颗粒可以从 $Co_2(CO)_8$ 与 AlR_3 反应得到。

Chaudret[19] 表明在 n-$C_{16}H_{33}NH_2$ 存在下金属-有机前体$Fe[N(SiMe_3)_2]_2$能被 H_2 还原，生成形状和大小十分相似的铁纳米颗粒——边长 0.7 nm 的立方体。它们甚至能"结晶"成立方超晶格。

由 PhC_2H_4SH 稳定的金纳米颗粒可以以 $Au_{38}(SR)_{24}$ 的形式分离得到[20]。

当两种不同的金属被还原时，可以形成合金或“洋葱”型的结构。在后一种情况中，一种金属的胶体是第二种金属生长的种子颗粒；如被 Pt 包裹的 Au。通过对比实验和 DFT 计算预测的 IR 光谱，在气相中对裸露的 Au_{19} 和 Au_{20} 簇(**13.26**、**13.27**)进行了结构表征[21]。由于本体金属是惰性的，小的金纳米颗粒的催化活性令人惊奇，人们发现其催化活性与更活泼的、低配位数的“角落”金原子密切相关。3～10 个原子尺寸的金纳米颗粒对炔烃水合具有非常高的催化活性，TOF 值高达 10^5～10^7 h^{-1}[22]。与先前提到的硫稳定的金纳米颗粒不同，在本例中，纳米颗粒由底物稳定，因此不存在其他基团限制底物接近催化剂。簇合物非常小的尺寸以及溶液环境意味着这些催化剂介于均相催化和多相催化的领域之间——我们最好将它们看成使用上的均相体系。



13.26 Au_{20}　　**13.27** Au_{19}

371

金纳米颗粒在生物医药领域也受到关注。这些颗粒通过量子效应显示了增强的光散射能力，因此当其表面连接有合适的配体能专一性地与癌细胞结合时，就能用于癌细胞的定位。金纳米颗粒也能将入射光转化为热能，这意味着用热消灭癌细胞的可能性[23]。

除了金属单质，金属氧化物纳米颗粒也正引起关注。Grätzel 的太阳能电池依赖 TiO_2 纳米颗粒支撑光敏剂，后者是一个 Ru 的多吡啶基配合物[24]。TiO_2 的一个作用就是为键合在表面的配合物提供一个大的表面积，从而最大限度地截住太阳光。另一个作用是接受从光敏剂到 TiO_2 导带的光注入电子。纳米颗粒不像分子那样具有明确的、分隔得很开的成键和反键轨道，它具有带状能级结构，其组成包括含有满填能级的连续能量范围即价电子带，含有空的能级的较高能量范围即导带，以及两者之间的空区即带隙。TiO_2 的带隙约 3.2 eV，对应于～390 nm，因此这一带隙正好足够大，可以通过阻止在可见光范围(400～800 nm)的光吸收而使材料呈现白色。IrO_2 和 RuO_2 纳米颗粒是已知最好的水氧化催化剂之一，当用电化学驱动或用化学氧化剂如 Ce(Ⅳ)氧化时释放出 O_2[25]。

13.4 金属有机材料

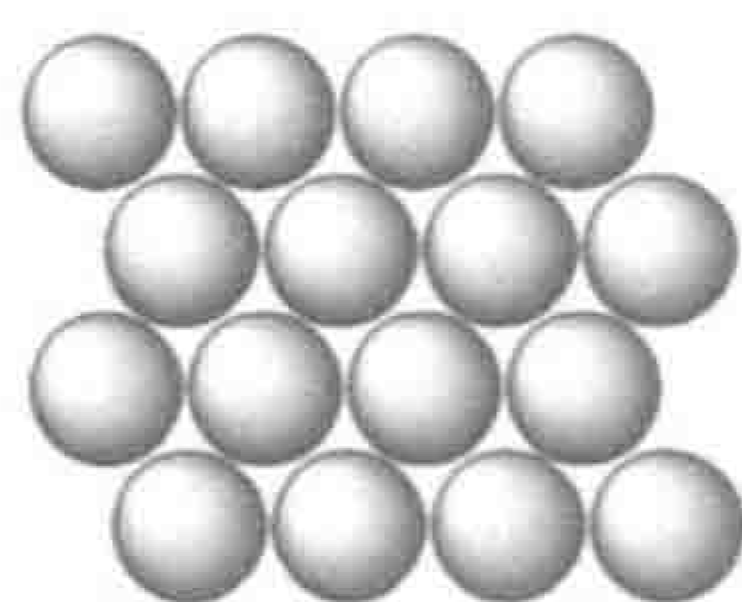
无机材料从混凝土到硅片对现代生活都是必不可少的。在将来对具有特

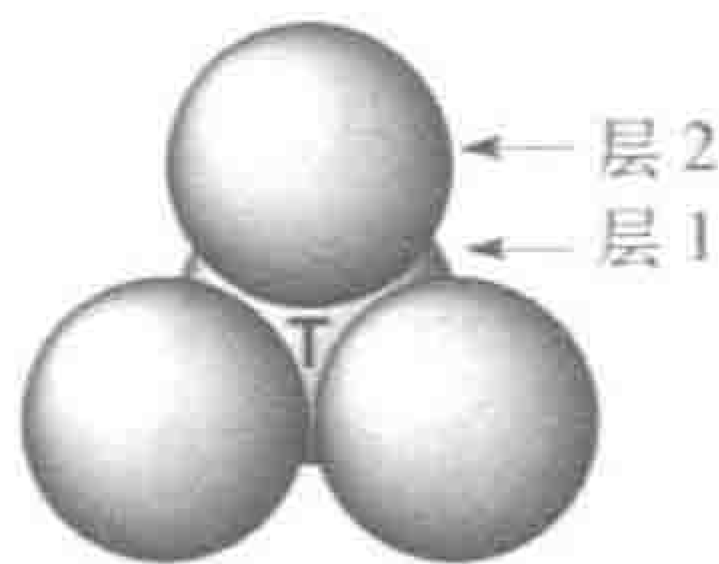
定性质的设计材料的需求将会继续增长，金属有机化学也开始通过几种方式对其做出贡献。例如，在金属有机化学气相沉积(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)中[26]，挥发性金属化合物在热的表面发生分解，沉积成金属膜。典型例子是 $Cr(C_6H_6)_2$ 高温分解沉积形成 Cr 膜。原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)是这种过程更为可控的形式，沉积得到更薄的金属层，甚至在复杂形状的表面也可形成。例如$[(MeC_5H_4)PtMe_3]$、Cp_2Ru 和 *N*,*N*-二甲基氨基二硼烷基镧已证明是沉积 Pt、Ru 和 La 薄膜的 ALD 前体[27]。

13.4.1 本体材料

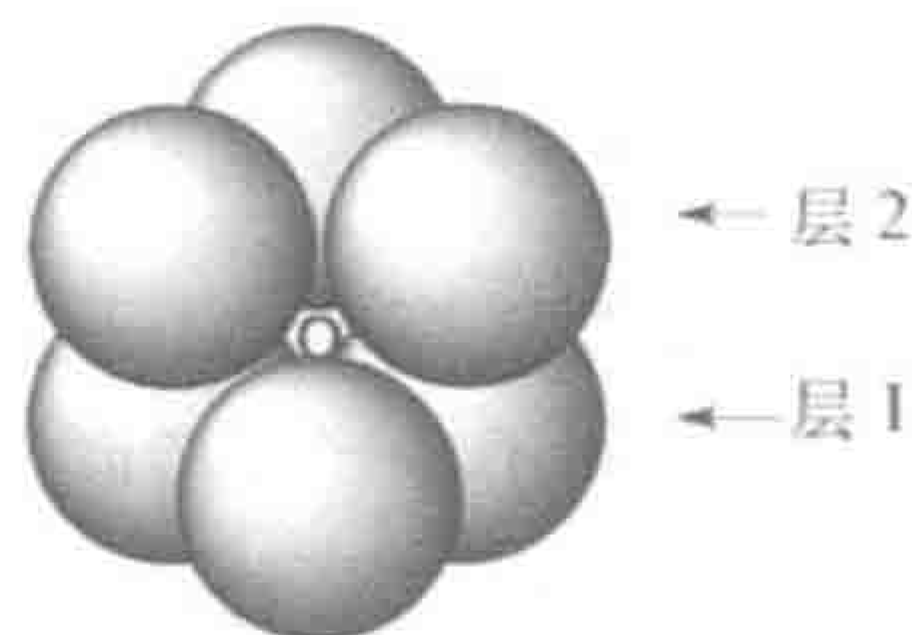
本体金属单质具有紧密堆积的原子，如 **13.28** 所示的层与层之间进行堆积使得每个金属原子有 12 个相邻原子，6 个是同一层的，各有 3 个来自上、下层。这使原子之间产生了空隙，能够填充其他足够小的原子。在每一层，有一套三配位的三角形空隙，但这些对于大部分原子而言都太小了。在层与层之间是大一些的四面体空隙(**13.29** 中间的 T)以及更大的六配位八面体空隙(**13.30** 中间的 O)，可以填充较大的原子。对于半径为 r_M 的金属，四面体空隙的半径为 0.414 r_M，八面体空隙的半径为 0.732 r_M。许多金属都能吸收 H_2 得到间隙金属氢化物，H_2 解离成氢原子典型填充在四面体空隙中。例如，$LaNi_5$ 合金很容易吸收和放出氢气，说明可以用作电池，能可逆地储氢。在替代能源应用领域随着对储氢日益增长的兴趣，氢化物如 MgH_2 开始被考虑用作储氢材料[28]。

372


13.28



13.29



13.30

$SrMg_2FeH_8$，由 SrMg 合金与 Fe 粉在 H_2 气氛中于 500℃条件下得到，含有一个$[FeH_6]^{4-}$单元，最好被看成 18e 的 d^6 Fe(Ⅱ)多氢阴离子。在不溶性材料中发现这一阴离子之后，也制备得到了 THF 可溶的$[FeH_6]^{4-}$盐，如$[MgBr(thf)_2]_4[FeH_6]$。大量类似的氢化物材料与 16e($[Li_3(RhH_4)]$)或 18e 的多氢阴离子($[Mg_3(H)(MnH_6)]$或$[Mg_2(NiH_4)]$)一起存在[29]。

碳化物(C^{4-})有很大的半径，这是因为高的阴离子电荷使离子显著膨胀；使其适合于八面体空隙。这些碳化物熔点非常高、非常坚硬；碳化钨(WC)的熔点为 2 870℃，几乎与钻石一样坚硬。HfC 的熔点更为惊人，达到 3 890℃。碳化物同时还出现了其他一些有用的性质，NbC 在 10 K 以下是超导体，有些

碳化物包括 WC，具有催化活性[30]。

含有金属的单体的聚合物从传感器到催化领域都有应用[31]。例如，大量的催化剂被负载在聚合物上，以便于回收和重复使用。二茂铁基单元已经取代了电子转移蛋白质天青蛋白中本源的 Cu 离子，同时氧化还原活性得以保留。含有—C≡C—PtL_2—C≡C—单元（L＝PBu_3）的共轭聚合物显示了作为光伏设备中吸光组分的前途，可用于将太阳能转化成电能[32]。

373

金属有机化合物如[$Cp^*Ir(OH_2)_3$]SO_4 是一种多相水合铱氧化物材料进行电沉积的前体，而该铱氧化物是优异的水氧化制 O_2 的电催化剂。沉积物并不是由标准的 Ir 盐形成，可能由 Cp^* 氧化降解后形成的羧酸根配体结合的小的簇合物$(IrO_2)_n$（$n=2$，3）组成[33]。

13.4.2 多孔材料

结构明确、内部有空隙的多孔材料[34]已被证明是极有价值的催化剂。例如，沸石具有铝硅酸盐的晶格。在 SiO_2 材料中每次用 Al(Ⅲ)取代 Si(Ⅳ)均导致增加一个额外的负电荷。该负电荷由孔洞中存在的酸性质子加以平衡。由于不能被周围环境很好地稳定，这一质子具有超强酸的性质，表现为酸性催化剂，甚至能使像烷烃一样的弱碱质子化。与底物的反应只发生在材料内部具有特定尺寸小通道的小腔中，因此取决于具体沸石的结构，只有某些大小的化合物才能进入和离开。例如，Exxon-Mobil 的酸性 ZSM－5 沸石催化剂，能将甲醇转化成汽油范围的碳氢化合物和水。在这一领域主要以主族元素的相关材料为主，但含有过渡金属催化点的杂化材料也越来越常见。

13.4.3 金属有机框架(MOF)

金属有机框架(Metal Organic Framework，MOF)是三维配位聚合物[35]。在典型的例子中[36]，桥联配体如 4,4′-联吡啶作为刚性的棍子连接金属离子或小的簇合物形成开放的网格框架，具有类似沸石的带有通道的空腔；这些介孔材料(mesoporous)可以结晶，且结构是确定的。迄今为止，没有一个属于金属有机结构，但它们具有令人印象深刻的对客体分子包括 H_2 和 CH_4 的吸收能力。另一种类型的金属有机材料是通过对金属有机前体进行结晶得到的，这些金属有机前体具有氢键基团，结晶后能形成遍及整个框架的氢键网络[37]。这类工作有时被称作结晶工程。

13.4.4 多孔有机聚合物(POP)

多孔有机聚合物(Porous Organic Polymer，POP)与 MOF 类似，但由有机单体构成。这预示着它们的热稳定性和水解稳定性都要高于 MOF，除此之外应该表现出类似的吸附小分子的特性。本部分属于金属有机的内容，是 $Co_2(CO)_8$ 催化剂通过催化炔烃三聚实现了所需的聚合。例如，图 13.7 显示了

374

单体的乙炔基怎样在催化剂的影响下结合起来生成 POP[38]。

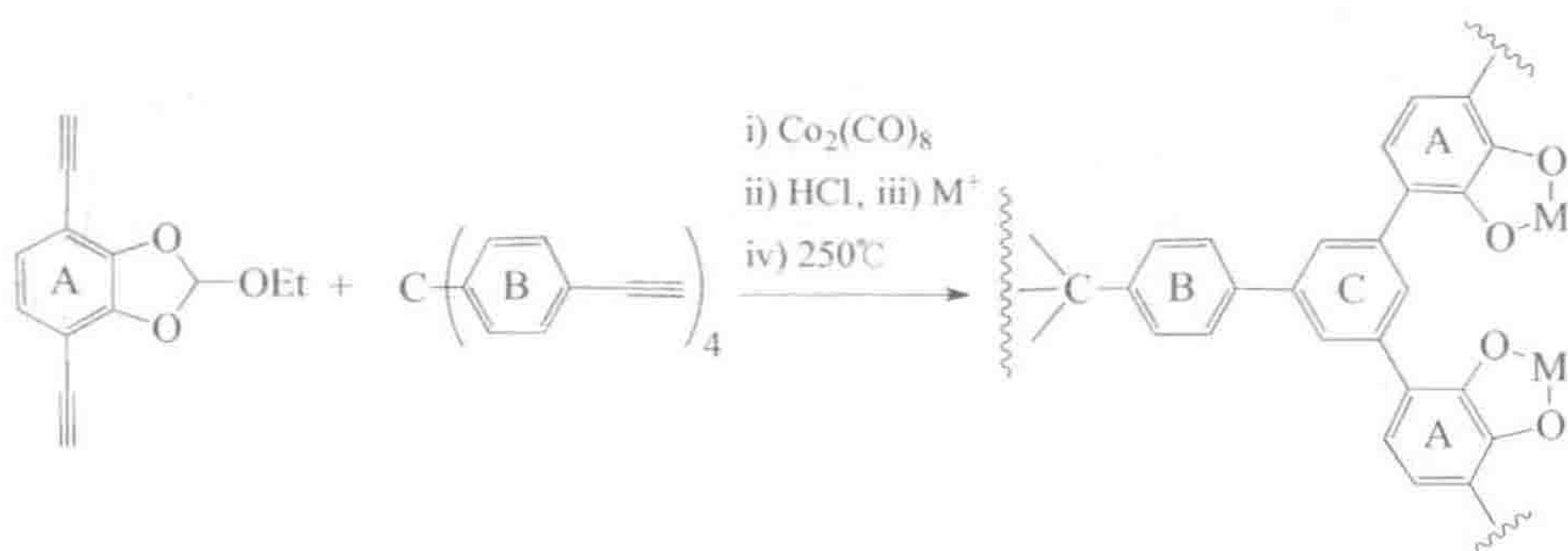
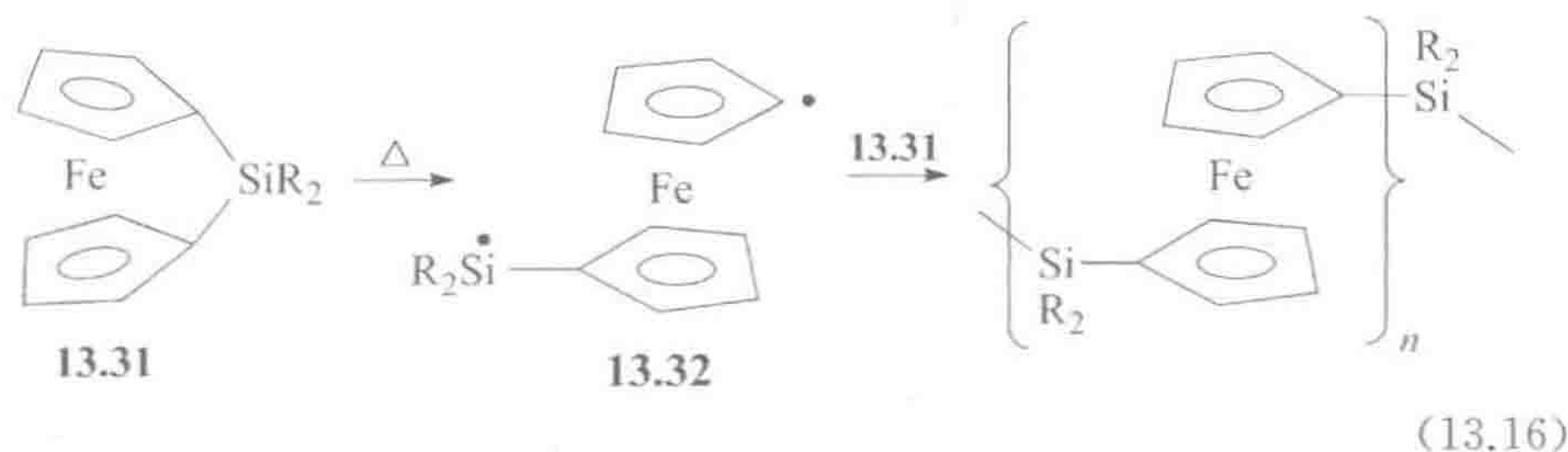


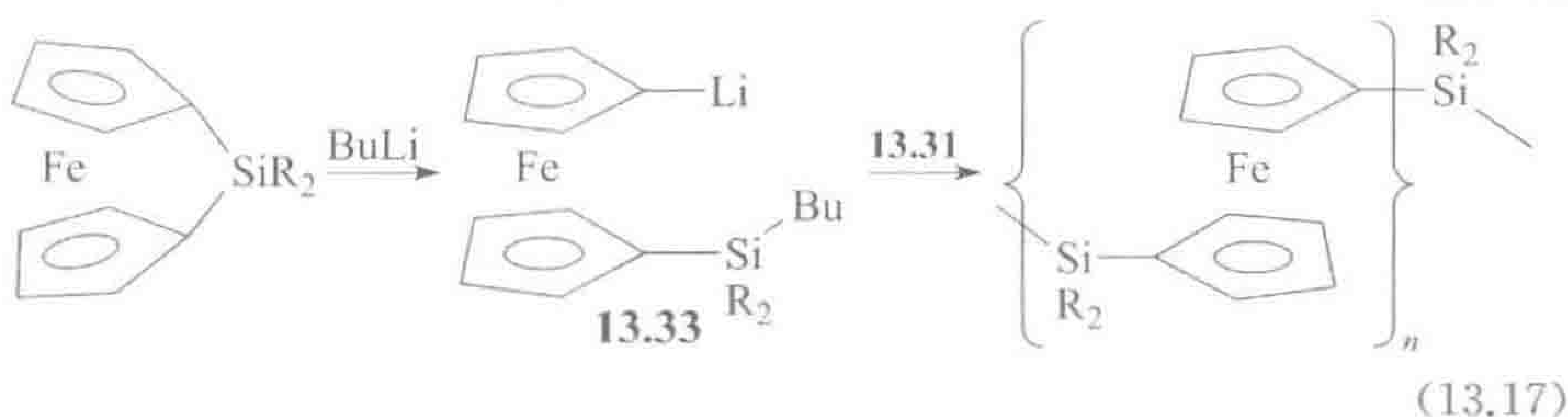
图 13.7 利用 Co-催化的炔烃三聚合成多孔有机聚合物[38]。新形成的芳环标记为 C

13.4.5 金属有机聚合物

金属有机化学通过提供聚合催化剂对聚合物工业做出了很大的贡献(12.2 节),而从金属有机单体衍生的聚合物也吸引了人们的关注[39],但是目前它们仍然处于实验室研究阶段。这一类型中研究最多的是通过二茂铁番(在两个环间具有桥联的二茂铁,如 **13.31**)开环聚合得到的聚(二茂铁基硅烷)。二茂铁番桥联部分的张力大约为 16～20 cal/mol①,这一点可以从 16°～21°的环倾角得到证明,桥张力驱使聚合反应发生。式 13.16 的加热路线可以得到分子量非常高的材料(从 **13.31** 得到的聚合物,M_w 为 10^5～10^6)。该聚合物可以加工,通过在平面上蒸发溶液可以得到薄膜。R 基团的性质可以很容易地变化(如 OR、NR_2 以及烷基),从而可能得到一系列的材料。



(13.16)



(13.17)

375

① 译者注:原著有误,这里可能应为 kcal/mol。

通过加热进行的 ROP 可能经历了双自由基 **13.32** 中间体，但在 THF 中使用 BuLi 也能引发聚合(式 13.17)，在这种情况下中间体可能是 **13.33**。该路线更容易控制，得到更好的分子量分布(单一聚合物链的分子量与平均分子量的偏差较少)。聚合物也是活性的，意味着 Li 仍然保留在聚合物链的一端，可以进一步官能团化或引入第二种单体形成第二种聚合物链段。过渡金属催化 **13.31** 发生 ROP 也是可能的，比起 BuLi 引发的体系其优点是聚合过程受杂质的影响要小一些。

13.4.6 分子电线

许多共轭二维聚合物是导电的，使其可以用作分子电线，这是一个将小型化目标推向极致的领域。自组装单分子层(Self-Assembled Monolayer, SAM)能被组装在金电极上，分子电线的另一端用导电原子力显微镜(Conductive Atomic Force Microscope, CAFM)的 Au 探针探测，进行导电性的测量。图 13.8 展示了一个金属有机的例子，其导电性在氧化还原活性二茂铁单元存在下而显著增强[40]。

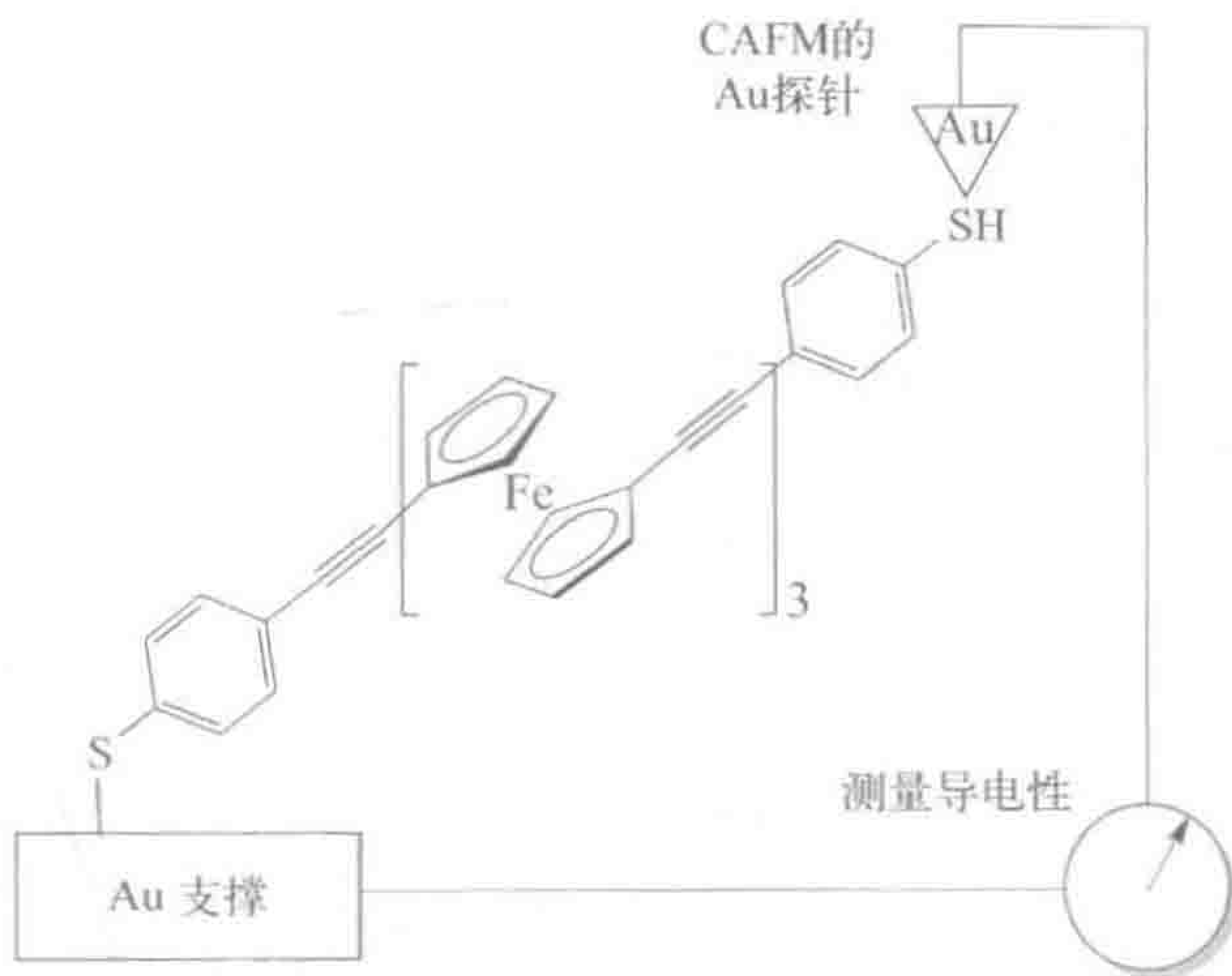


图 13.8 组装在 Au 电极上的分子电线，用导电原子力显微镜(CAFM)的 Au 探针进行导电性测量

13.4.7 分子电子器件

导电有机聚合物是 2000 年获得诺贝尔奖的成果，其依赖于用电子给体或受体添加剂进行掺杂。通过向最初基本不导电、共轭以及自旋成对的聚合物中添加或扣除电子，一个可移动的未成对电子被引入 LUMO 轨道(n -型)或者在电子攫取后仍然留在 HOMO 轨道(p -型)。研究证明金属有机化合物可以产生 n -型聚合物。例如 19e 单核的[Cp* RhCp]，其 C—C 偶联二聚体

(**13.34**)可以被掺杂到许多有机聚合物中。与聚合物作用后，二聚体解离成$[Cp^*RhCp]^+$单核结构，向聚合物转移电子，导致 n -型导电性[41]。



13.34

除了简单的导电性，许多结构表明可用作二极管，它是一种允许电流从一个方向通过、在另一个方向禁止的导体。二极管对于构建任何复杂的电子电路都是必需的。人们在自组装的单分子层(SAM)中观察到大的整流效应($>10^2$)，但只有那些含有二茂铁作为氧化还原单元的自组装单分子层才具备这一性能。图 13.9 显示了这类整流型自组装单分子层的理想版本，该结构中烷基硫醇基被锚定在一个 Ag 触点上，氧化还原活性的二茂铁端与氧化稼层接触。电子被认为经过不导电的烷基链产生隧道效应。在连接点处偏置电压使二茂铁单元被 Ga_2O_3 触点氧化，导致电子从 Ag 电极处产生隧道效应所经过的距离短于采取相反的偏压、隧道效应不得不穿过整个连接到 Ag 发生时的距离，后一种情况中二茂铁是电子给体($FcH \Rightarrow [FcH]^+ + e^-$)而不是电子受体[42]。

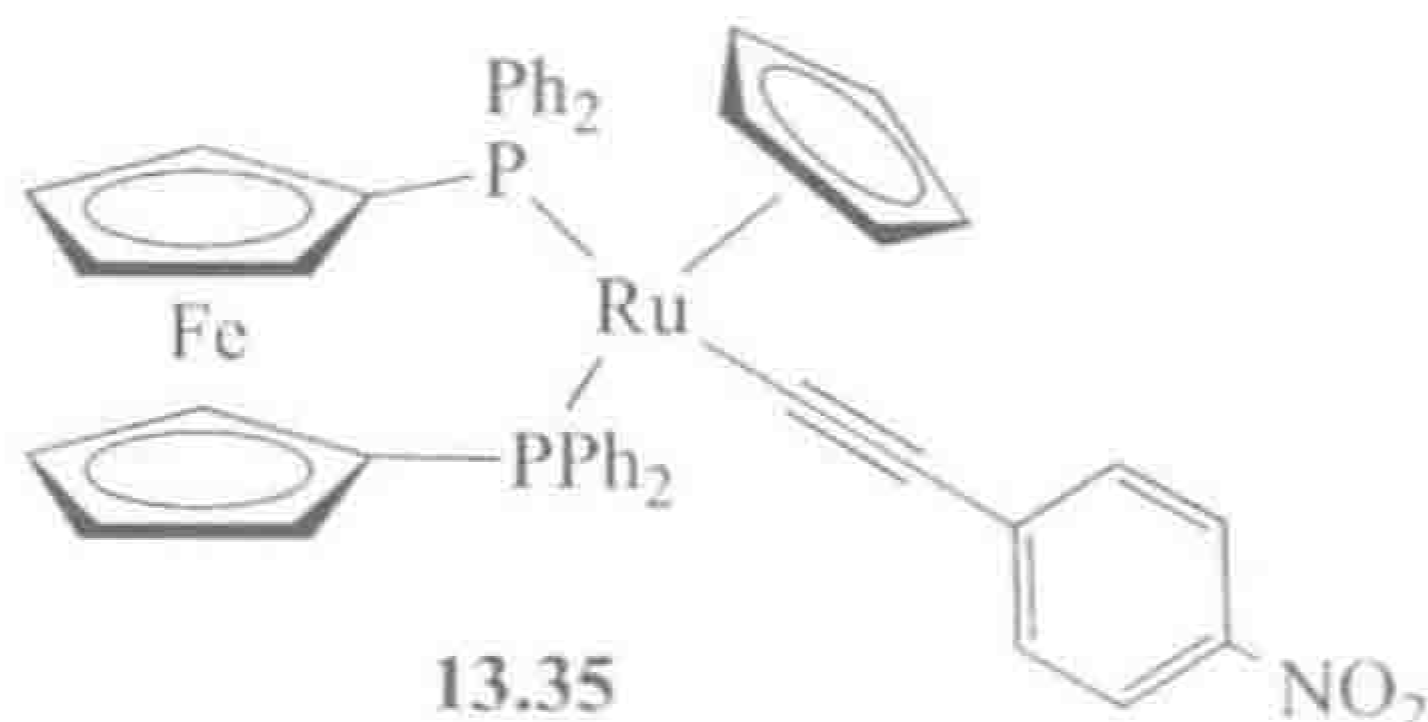


图 13.9　SAM 整流器的理想展示图[42]

13.4.8　非线性光学(NLO)材料

大部分材料对光的响应是线性的，因此光的电磁场成分在材料中诱导的极化线性依赖于光的强度。在非线性光学(Nonlinear Optical, NLO)材料中，这一规律不再存在，并产生了有用的效应，如频率加倍，即波长为 λ 的入射光的两个光子被转化成波长为 $\lambda/2$ 的发射光的一个光子。许多 NLO 材料是简单的盐，如 $LiIO_3$ 或 $KNbO_3$，但有机材料如二水合 L -精氨酸马来酸酯对一些应用具有较明显的优点。金属有机化合物也显示了有用的 NLO 效应，因为存在可极化的金属以及可以扩展的共轭 π -体系，如 **13.35** 中所示[43]。

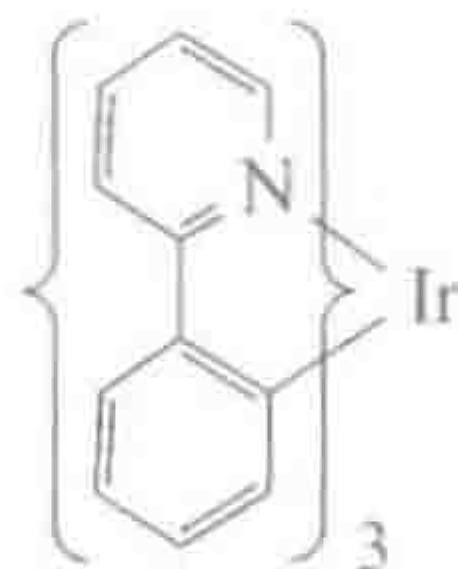
377



13.35

13.4.9 有机发光二极管(OLED)

有机发光二极管(Organic Light - Emitting Diode, OLED),有时仅称作LED,对电压以发光的形式做出响应[44]。尽管许多OLED涉及金属有机化合物,但由于有一些OLED并不含金属,"有机"这一名称仍然是其首选。有机发光二极管能抗弯曲以及撞击,能加工得很薄,主要应用于手机、电视以及其他显示设备中。Samsung公司已经生产上市了超过3亿个OLED手机显示屏,全球收益达到70亿美元,目前第一个OLED电视显示器也已生产上市。施加电压使电子从材料的一面发射,并在另一面产生一个空穴,当这些在同一个分子中相互找到彼此时——LUMO轨道的电子以及HOMO轨道的空穴——电子从LUMO回落到HOMO时放出对应于HOMO - LUMO间隙的能量。设备的量子物理规定了电子-空穴对的单线态和三线态比例为1∶3,由于仅单线态可以发光,限制了发光量子效率最高只能达到25%。缺乏自旋翻转时,三线态不能发光,它的能量会对设备造成损害。只有重金属例如铱具有足够强的自旋-轨道偶合,有利于自旋翻转,使得发光量子效率可以达到~100%。在OLED领域关键的进步是使用了环金属化的铱配合物[45],如下图所示,可以通过对结构进行修饰而得到不同的发光波长。含铱OLED手机显示器的商业化生产使得金属铱的价格随之上涨(2003年:~$100/oz;2009年:~$400/oz;2013年:~$1 000/oz)。



相关的具有细胞渗透性的环金属化铱(Ⅲ)配合物,[Ir(2 - C_6H_4 - quinoline)$_2$(H_2O)$_2$]OTf①,是一种用于细胞成像的磷光探针,其优先对活细胞以及死细胞的细胞质进行明亮的冷光染色[46]。

13.4.10 传感器

传感器是用于检测特定化合物水平随时间变化的分析设备,在环境跟踪检测方面越来越受到关注[47]。金属有机的一个应用是通过跟踪果实成熟激素乙烯的水平来了解果实成熟的程度。用TpCu(Ⅰ)掺杂碳纳米管(Nanotube, NT),没有乙烯存在时,TpCu(Ⅰ)与碳纳米管键合。随着乙烯浓度增加,Cu(Ⅰ)从碳纳米管上解离下来,并与乙烯可逆键合,从而影响了碳纳米管的电

① 译者注:quinoline=喹啉。

阻，使得乙烯的含量可以连续被读出[48]。

379

- 簇合物的结构遵循EAN规则或W－M规则(13.1节)。
- 等瓣关系(13.2节)描绘出了有机和无机结构之间的相似性。
- 纳米颗粒(13.3节)和材料(13.4节)为金属有机化学未来的发展提出了许多新的方向。

参 考 文 献

1. P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2443, 2004.
2. (a) A. Krapp, M. Lein, and G. Frenking, *Theor. Chem. Acct.*, **120**, 313, 2008; (b) See Reference 3 in Chapter 4.
3. D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311, 1984.
4. F. Lips and S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 955, 2011.
5. G. La Macchia, G. L. Manni, T. K. Todorova, M. Brynda, F. Aquilante, B. O. Roos, and L. Gagliardi, *Inorg. Chem.*, **49**, 5216, 2010 and references cited.
6. M. Carrasco, N. Curado, C. Maya, R. Peloso, A. Rodríguez, E. Ruiz, S. Alvarez, and E. Carmona, *Angew. Chem. -Int. Ed.*, **52**, 3227, 2013.
7. P. A. Lindahl, *J. Inorg. Biochem.*, **106**, 172, 2012.
8. H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1931, 2008.
9. L. H. Doerrer, *Dalton Trans.*, **39**, 3543, 2010.
10. (a) E. M. Brzostowska, R. Hoffmann, and C. A. Parish, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4401, 2007; (b) H. G. Raubenheimer and H. Schmidbaur, *Organometallics*, **31**, 2507, 2012, and references cited.
11. G. Schmid (ed.), *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
12. R. D. Glover, J. M. Miller, and J. E. Hutchison, *ACS Nano.*, **5**, 8950, 2011.
13. S. E. Lohse and C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15607, 2012.
14. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **112**, 1536, 2012.
15. D. Astruc (ed.), *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.*, **12**, 743, 2010.
16. P. X. Zhao, N. Li, and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 638, 2013.
17. J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, and A. P. Alivisatos, *Science*, **336**, 61, 2012.
18. S. Mehraeen, A. Kulkarni, M. Chi, B. W. Reed, N. L. Okamoto, N. D. Browning, and B. C. Gates, *Chem. Eur. J.*, **17**, 1000, 2011.
19. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes, *Science*, **303**, 821, 2004.
20. R. L. Donkers, D. Lee, and R. W. Murray, *Langmuir*, **20**, 1945, 2004.
21. P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, and A. Fielicke, *Science*, **321**, 674, 2008.

380

22. J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Science*, **338**, 1452, 2012.
23. P. K. Jain, I. H. El-Sayed, *Nanotoday*, **2**, 18, 2007.
24. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1788, 2009.
25. Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 399, 2012.
26. S. A. Chambers, *Adv. Mater.*, **22**, 219, 2010.
27. A. J. M. Mackus, N. Leick, L. Baker, and W. M. M. Kessels, *Chem. Mater.*, **24**, 1752, 2012; T. Aaltonen, A. Rahtu, M. Ritala, and M. Leskelä, Electrochem. *Solid-State Lett.*, **6**, C130, 2003; S. R. Daly, D. Y. Kim, Y. Yang, J. R. Abelson, and G. S. Girolami, *J Am Chem Soc.*, **132**, 2106, 2010.
28. J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 73, 2009.
29. R. B. King, *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 813, 2000.
30. A.-M. Alexander and S. J. Justin, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4388, 2010.
31. J. -C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, and I. Manners, *Mater. Today*, **11**, 28, 2008.
32. W. Y. Wong and C. -L. Ho, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1246, 2010.
33. N. D. Schley, J. D. Blakemore, N. K. Subbaiyan, C. D. Incarvito, F. D'Souza, R. H. Crabtree, and G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10473, 2011; U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. Richens, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10837, 2013.
34. J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2530, 2008.
35. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev* **38**, 1450, 2009; H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **112**, 673, 2012.
36. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen. T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acct. Chem. Res.* **34**, 319, 2001.
37. D. Braga and F. Grepioni, *Acct. Chem. Res.*, **33**, 601, 2000.
38. M. H. Weston, G. W. Peterson, M. A. Browe, P. Jones, O. K. Farha, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen, *Chem. Comm.*, **49**, 2995, 2013.
39. I. Manners, *J. Organometal. Chem.*, **696**, 1146, 2011.
40. C. -P. Chen, W. -R. Luo, C. -N. Chen, S. -M. Wu, S. Hsieh, C. -M. Chiang, and T. -Y. Dong, *Langmuir*, **29**, 3106, 2013.
41. S. Guo, S. K. Mohapatra, A. Romanov, T. V. Timofeeva, K. I. Hardcastle, K. Yesudas, C. Risko, J. -L. Brédas, S. R. Marder, and S Barlow, *Chem. Eur. J.*, **18**, 14760, 2012.
42. C. A. Nijhuis, W. F. Reus, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 18386, 2010.
43. B. A. Babgi, A. Al-Hindawi, G. J. Moxey, F. I. A. Razal, M. P. Cifuentes, E. Kalasekera, R. Stranger, A. Teshome, I. Asselberghs, K. Clays, and M. G. Humphrey, *J. Organometal. Chem.*, **730**, 108, 2013.
44. J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1783, 2009; A. Extance, *Chem. World*, June 2013, 51.

381

45. A. F. Rausch, M. E. Thompson, and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **48**, 1928, 2009 and references cited.
46. D. L. Ma, H. J. Zhong, W. C. Fu, D. S. H. Chan, H. Y. Kwan, W. F. Fong, L. H. Chung, C. Y. Wong, and C. H. Leung, *PLOS ONE*, **8**, e55751, 2013, DOI: 10.1371/journal.pone.0055751; E. Baggaley, J. A. Weinstein and J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1762, 2012.
47. J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev* **38**, 506, 2009.
48. B. Esser, J. M. Schnorr, and T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5752, 2012.
49. J. D. Aiken and R. G. Finke, *J. Mol. Catal.*, **145**, 1, 1999.

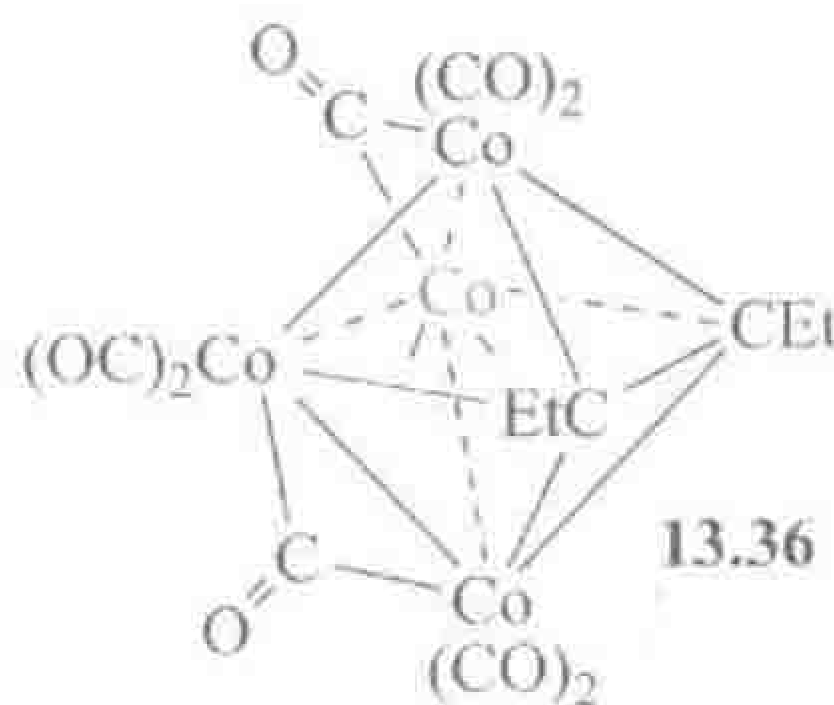
思　考　题

13.1 假定存在环丙酮，请提出两个与该物质等瓣相似的簇合物，并建议合成它们的方法。

13.2 计算下列簇合物的电子数(图 13.1)：$Cp_3Co_3(\mu^3-CS)(\mu^3-S)$；$Fe_3(CO)_9(\mu^3-S)_2$；$Fe_3(CO)_{10}(\mu^3-S)_2$。在决定如何计算 S 原子的电子数时，考虑有一对孤对电子没有用于簇合物成键，如它们与 Me_3O^+ 进行甲基化的化学反应性所示。

13.3 对于列于问题 13.2 中的物种，你认为每种结构中存在多少 M—M 键？画出你预测的这些物种的最终结构。

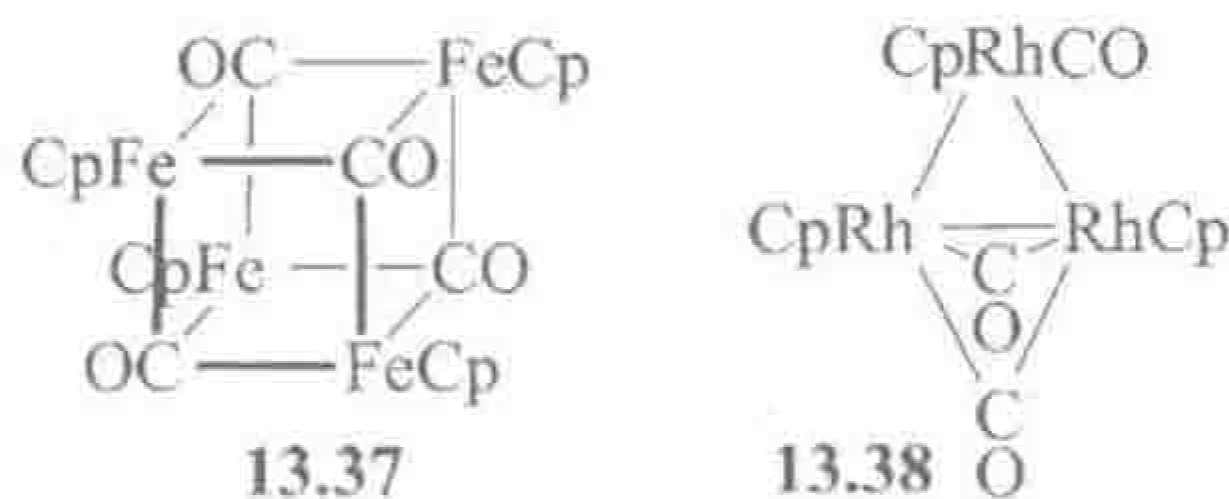
13.4 $Co_4(CO)_{10}(EtC{\equiv}CEt)$ 具有 **13.36** 所示的结构。它的簇电子数是多少？结构中正确预测了 M—M 键的数量了吗？如何采用 Wade 规则描述其结构？



13.36

13.5 等瓣相似性理论能有助于了解结构 **13.37** 和 **13.38** 的什么信息？

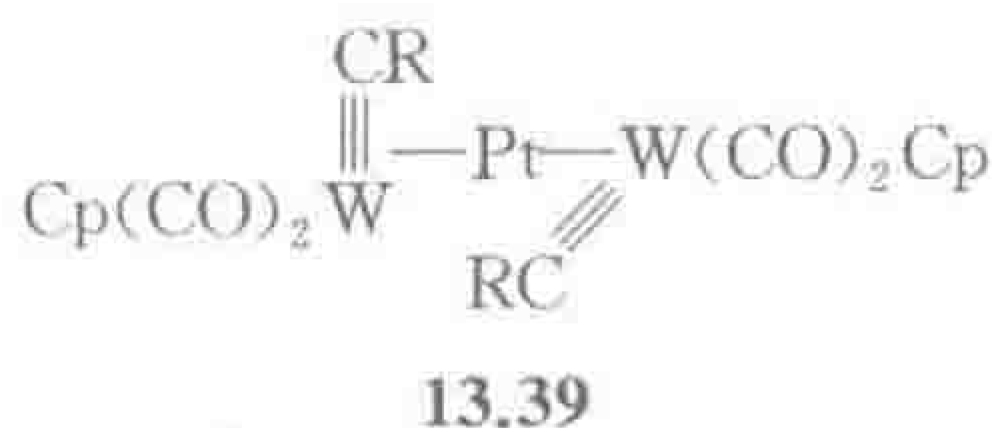
382



13.37　**13.38**

13.6 你认为$[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$、$[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$和$[Cr_2(CO)_{10}(Ph_2PCH_2PPh_2)]$具有什么结构？

13.7 Pt(0)形成 $RC{\equiv}CR$ 配合物 $Pt(C_2R_2)_n$。基于与结构 **13.39** 等瓣的关系，请预测 n 值大小。为什么在 **13.39** 中两个 W—C 部分是相互垂直的？



13.39

13.8　预测 **13.40** 的结构，使它尽可能的对称。**13.40** 与哪个有机铁配合物等瓣？


$Fe(CO)_3\{B_4H_4\}$

13.40

13.9　为什么硼和过渡金属氢化物倾向于形成簇合物，而碳和硫氢化物倾向于形成开链的氢化物 $Me(CH_2)_nMe$ 和 $HS(S)_nSH$？为什么问题 13.2 的化合物中硫能形成簇合物？

13.10　$Os_3(CO)_{10}(\mu^2-CH_2)(\mu^2-CO)$ 与 CO 反应得到结构 **13.41**，其与水反应生成乙酸。请指出 **13.41** 的结构。


$Os_3(CO)_{12}\{CH_2CO\}$

13.41

第 14 章
有机的应用

383

在复杂天然产物合成的早期阶段，即从 1917 年 Robinson[1]合成出托品酮到 1973 年 Eschenmoser 与 Woodward[2]合成出辅酶维生素 B_{12}，金属催化的反应并没有发挥重要的作用。相比之下，现代有机合成则经常涉及了大量过渡金属催化的步骤。主族化合物，如 BuLi、MeMgBr 或 $NaBH_4$，倾向于作为化学计量的试剂参与反应；而比较昂贵的过渡金属，典型的是 Pd、Rh 或 Ru 的配合物，通常用作催化剂，因此用量要少得多，比如 0.1%～5%［每100 mmol 底物对应的催化剂的量(mmol)］。

一些应用最为广泛的催化反应，比如烯烃复分解，在传统的有机化学中并没有与之对应的反应。其他一些反应通过传统的有机过程可以进行，但催化明显提高了反应的速率、选择性或普适性，例如芳基卤的 Buchwald-Hartwig 胺化反应。绿色化学兴起所突显的环境意识强调了原子经济的催化过程，以限制废弃物产出以及降低能耗。还有一些类型的反应，催化提供了不对称产物，如氢化反应。现代监管趋势要求生产光学纯的药物和农用化学品，以此减少废弃物的量以及避免“非活性”对映异构体的不良影响。因此不对称催化剂在应对这些挑战的方法中占据了主要的位置。在缺少催化方法之处，仍可以看到过渡金属进行的计量反应，但典型地只限于廉价的金属(如 Ti、Cu、Zn 等)。过渡金属催化在精细化学品和药物生产领域的作用将继续增长[3]。

384

有机合成的艺术[4]将包括金属有机步骤在内的所有反应步骤进行明智的组合和排序，形成一个条理清晰的计划，以使产生非计划产物的风险降至最低。在本章讨论的例子中，关键的金属有机步骤都被提取了出来，这样我们就可以涵盖广泛的反应类型。接下来的各节包含了近年合成工作中最为广泛应用的反应类型。由于历史原因[5]，相当多的反应以它们的发现者或发明人来命名。

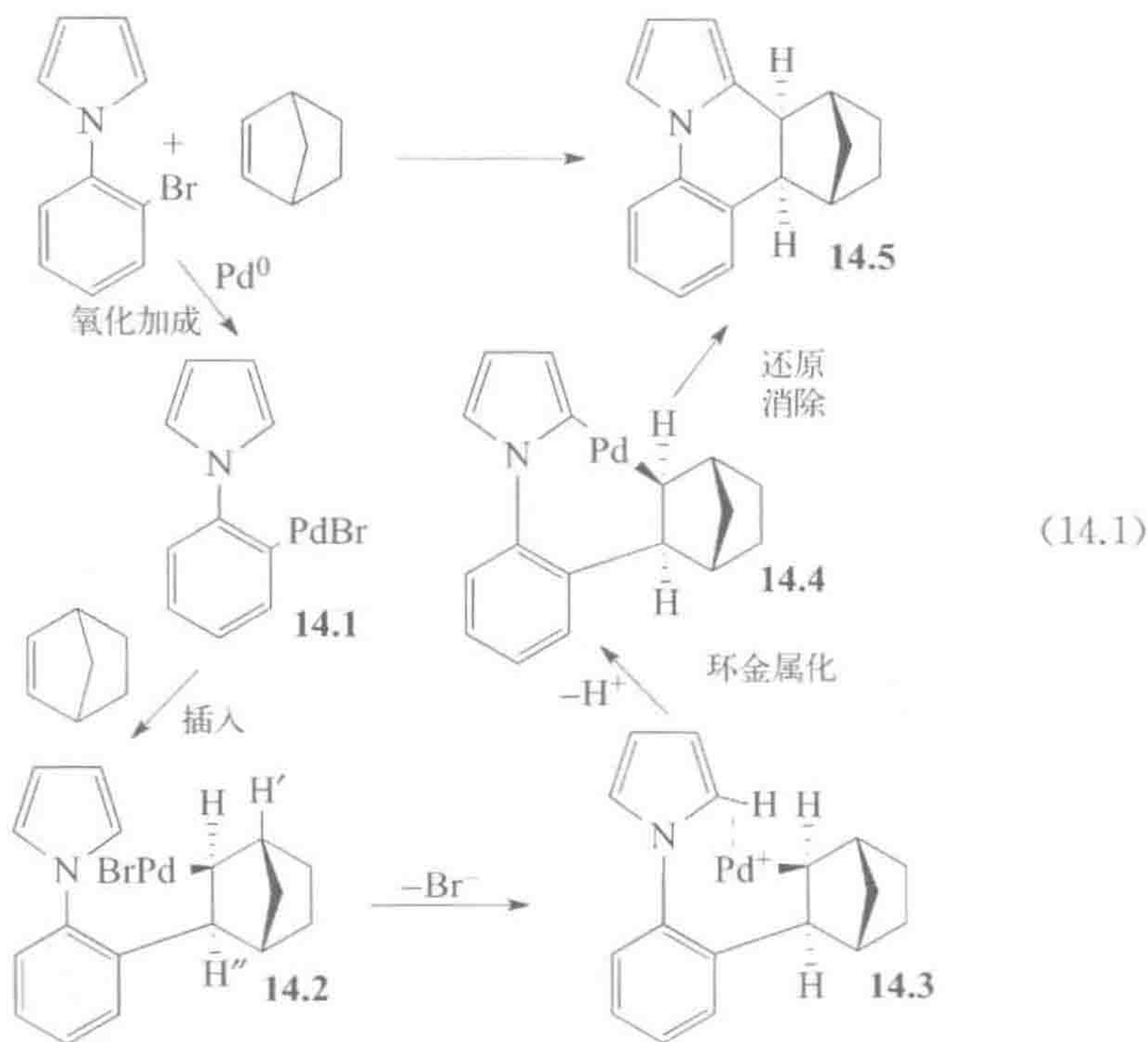
14.1 碳-碳键的偶联

9.7 节讨论的钯催化偶联反应已经在实验室和大规模工业生产中得到了许多的应用[6]。此类反应通常以 RX(X＝卤素或磺酸酯基)对 Pd(0)氧化加成得到 R—Pd—X 中间体开始，之后该中间体被官能团化。芳基和烯基是优选的 R 基团，因为这些 R—Pd 中间体不会经 β-消除反应发生分解。

在这里讨论的一些例子已不是简单的一步偶联反应，而是多步反应的组

合以合成更为复杂的结构。例如，式 14.1 所示的成环(ring-forming)反应[7]就是通过 Mizoroki-Heck 偶联与环金属化两步反应的组合来生成 **14.5**。首先经氧化加成得到芳基钯(Ⅱ)物种 **14.1**，然后从位阻最小的一面插入到有张力的降冰片烯底物中生成烷基钯(Ⅱ)中间体 **14.2**。烷基钯中间体通常会发生 β-消除，但 **14.2** 不会发生，这是因为其缺少所需要的呈顺式共平面排列的金属与 β-H。**14.2** 中 H′与钯接近顺式排列，有可能发生 β-消除，但 Bredt 规则禁止在桥头碳位置形成 C═C 双键。据推测环金属化可能是经由抓氢物种 **14.3** 在碱存在下脱质子得到 **14.4** 进行的。最后经还原消除得到最终产物 **14.5**。

385

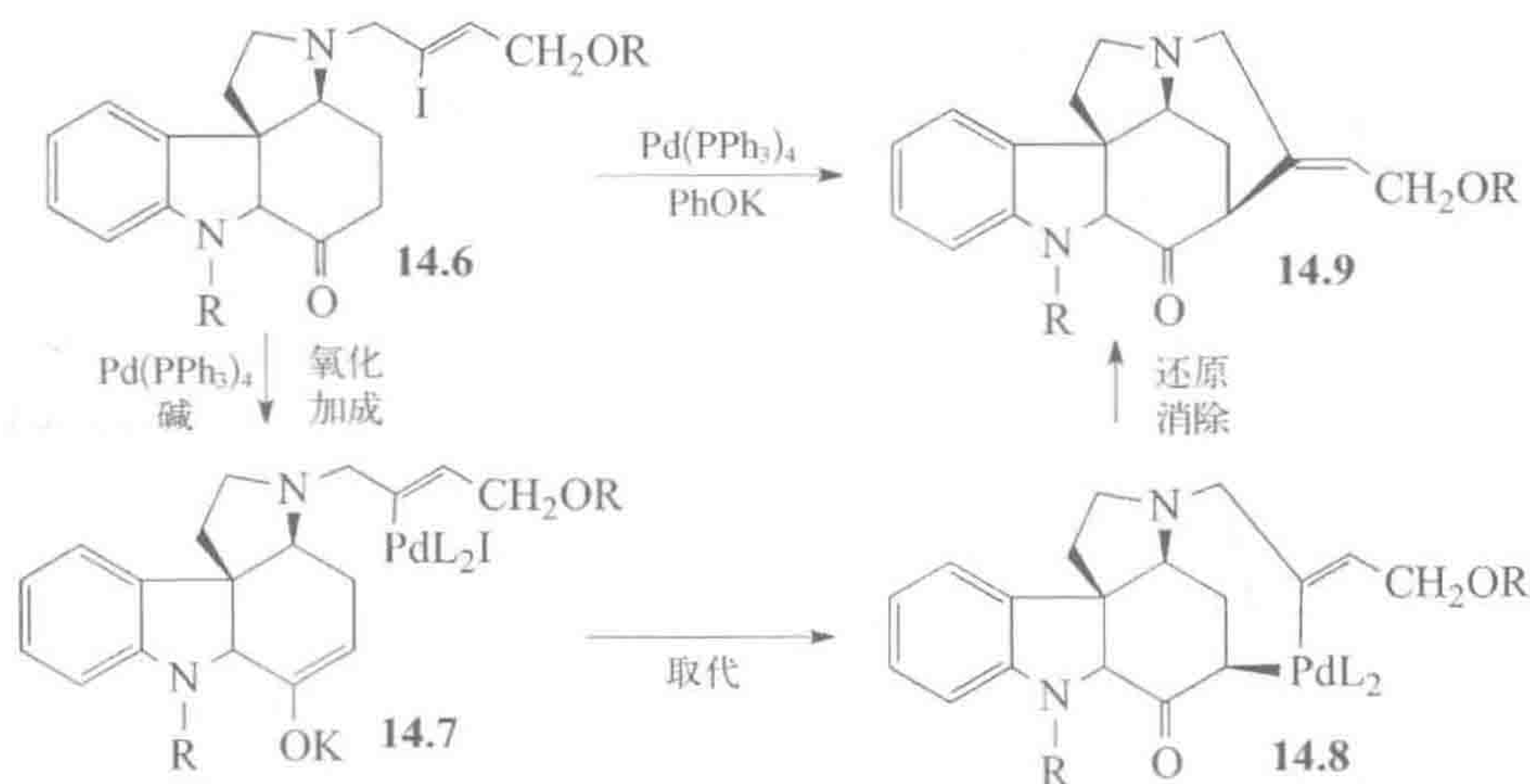


(14.1)

在合成马钱子碱的一个新方法中，[8]的关键步骤(式 14.2)就涉及了 **14.6** 中的 C—C 键偶联形成五环结构的 **14.9**。烯基碘 **14.6** 发生氧化加成，伴随酮的 α 位去质子化得到 **14.7**。烯醇碳作为亲核试剂从金属上取代卤素生成 **14.8**，最后发生还原消除完成循环。

386

插入可以发生在 C—杂原子多重键上，苯并呋喃的合成中就涉及了对氰基 C≡N 键的加成，如式 14.3 所示[L=2,2′-联吡啶(dipy)][9]。催化剂首先发生解离形成$[Pd(dipy)OH]^+$，然后如 9.7 节中的 Suzuki-Miyaura 反应一样与 $ArB(OH)_2$ 反应得到芳基钯。当 C≡N 三键插入形成的 Pd—Ar 键时，电负性的 Ar 与 CN 中电正性的 C 相结合，正如新化学键在电负性差异最大的两个



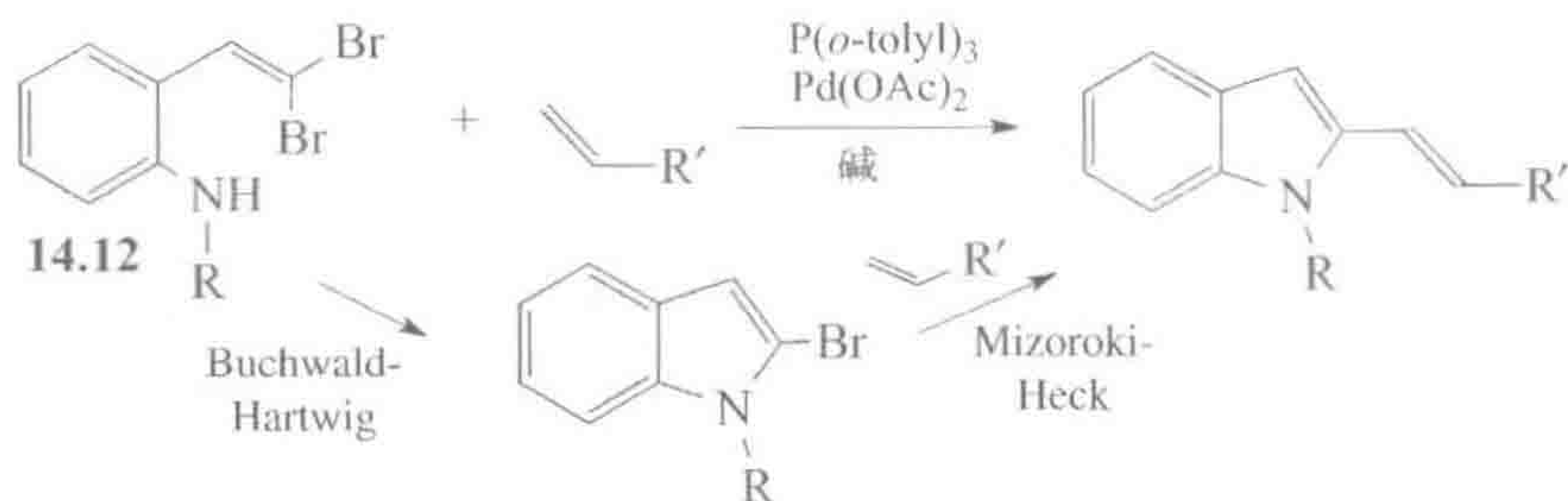
(14.2)

原子间形成这一趋势所预期的。水解之后，酮 **14.10** 可能通过芳环的环钯化继而发生关环，该过程中受到邻/对位活化的甲氧基和钯与羰基氧之间键合的共同定位作用。最有可能的关环方式是羰基 C═O 插入新形成的芳基-钯键得到 **14.11**。之后通过标准有机消除反应生成苯并呋喃，并使催化剂[Pd(dipy)OH]$^+$再生。

ArB(OH)$_2$
插入
[LPdAr]$^+$　$\xleftarrow[-B(OH)_3]{ArB(OH)_2}$　[LPd(OH)]$^+$
有机消除
H$^+$　水解
14.11
插入
14.10
$-H^+$
环金属化

(14.3)

式 14.4 显示了如何利用相同的催化剂将 Buchwald-Hartwig 胺化与 Mizoroki-Heck 反应组合成一个串联(tandem)序列(也称作级联反应或多 387 米诺反应,cascade or domino reaction)[10]。在起始的二溴乙烯基化合物 **14.12** 中,其中一个 C—Br 键在钯催化步骤中受到邻近胺的进攻形成吲哚环。第二个 C—Br 键则可以进行 Mizoroki-Heck 反应,将乙烯基取代基固定在吲哚的 2-位。2-烯基吲哚结构在药理活性物质如一种可以控制胆固醇水平的药物氟伐他汀(Fluvastatin)中存在。每一步反应的机理已在 9.7 节中讨论过。



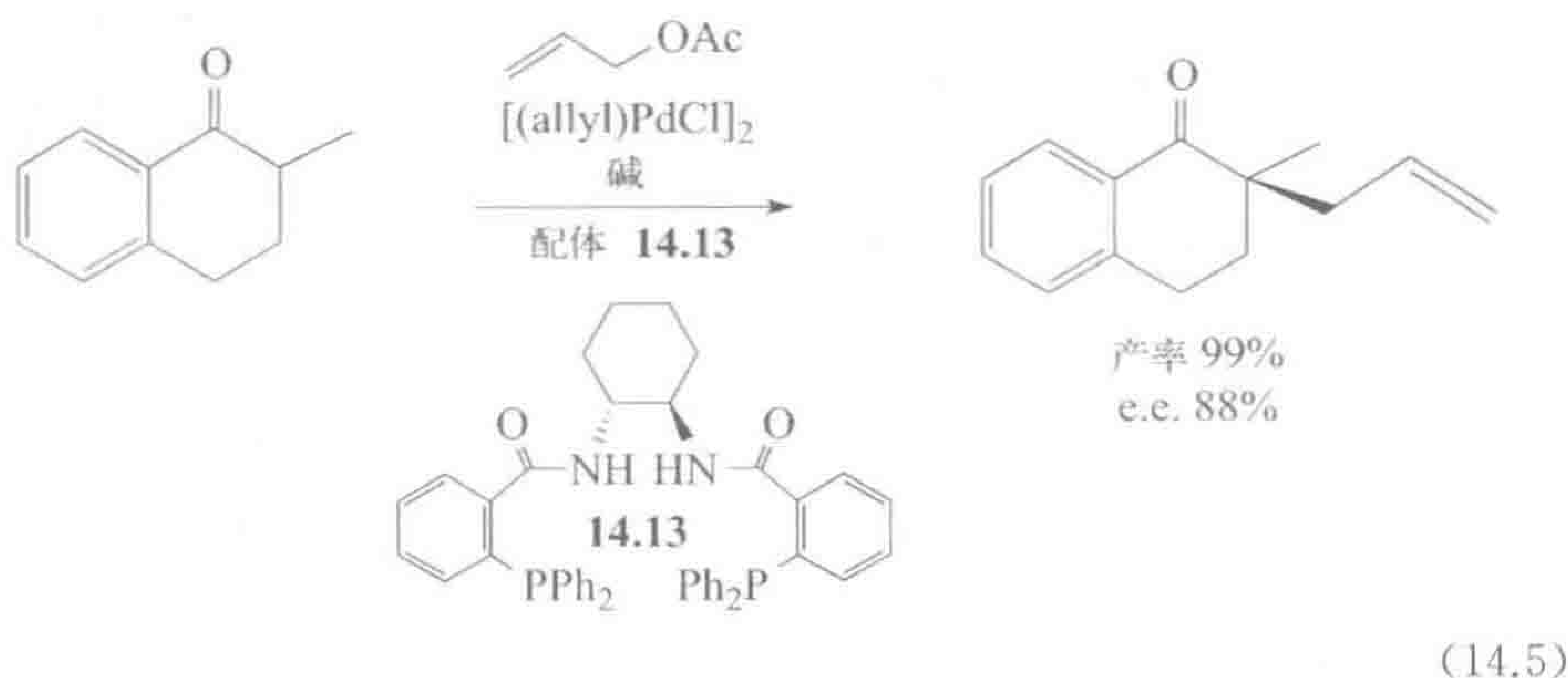
(14.4)

通常将自由的膦化合物与 $Pd(OAc)_2$ 一起用作催化剂,而不是使用提前制备好的钯膦配合物作为催化剂。膦配体可以将钯(Ⅱ)还原成氧化加成所需的 Pd(0)。另一种催化剂前体是 $Pd_2(dba)_3$,可以通过解离 dba 配体(dba = $\{PhCH=CH\}_2C=O$)直接用作 Pd(0)的来源,但在某些条件下可能会生成 10~200 nm 的钯纳米颗粒。通过传统方法制备的 $Pd_2(dba)_3$ 样品甚至会含有一些纳米颗粒,导致反应结果不能重现的可能性。合成纯 $[Pd_2(dba)_3]\cdot CHCl_3$ 的方法现在已有报道[11]。

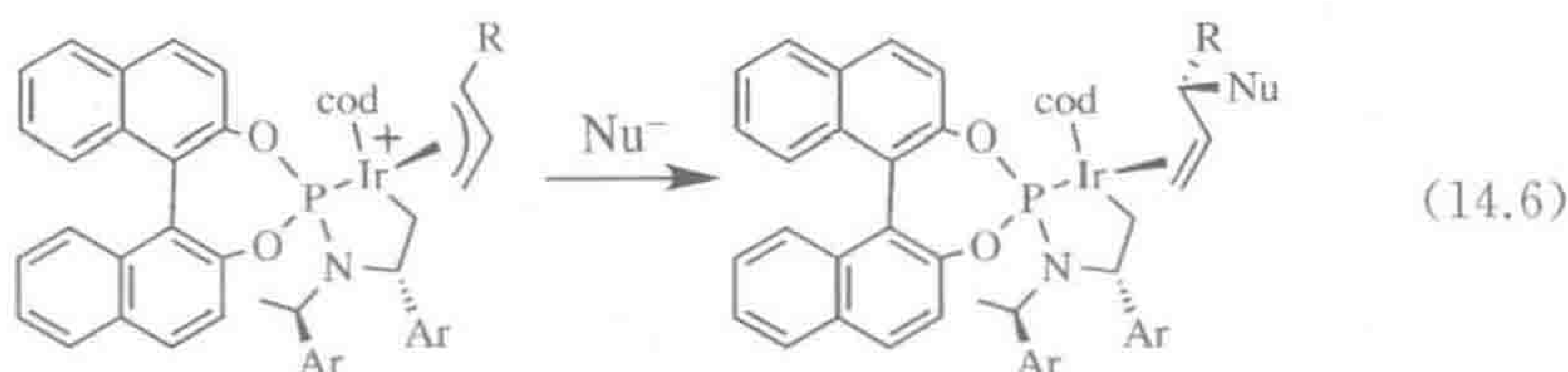
卤化物试剂在钯催化偶联反应中的活性顺序遵循 I > Br > Cl,因此溴化物通常作为高活性的碘化物与便宜的氯化物的折中方案而被典型地使用,除非能找到合适的反应条件允许使用更便宜但活性较低的氯化物[12]。

乙酸烯丙酯及其类似物能与 Pd(0)发生氧化加成反应生成烯丙基钯(Ⅱ)配合物,接受稳定化的碳亲核试剂如烯醇负离子的亲核进攻(9.7 节)。大多数情况下,进攻只发生在单取代烯丙基的末端 CH_2 处,因此没有对映异构产物是可能的。采用 Trost 双膦配体 **14.13**(Trost 模块化配体之一)的钯配合物,可以控制区域化学得到具有高对映选择性的支链产物。式 14.5 显示了高产率、高 e.e.值季碳的形成过程[13]。机理研究揭示了这一催化剂是如何发挥作用 388 的;其中一个氨基 NH 键上的亲核氢键控制了进攻的选择性[14]。铱催化剂倾

向于从单取代的烯丙基形成支链产物(式 14.6),因此成为 Pd 催化剂的补充,而钯催化剂倾向于形成线性产物[15]。

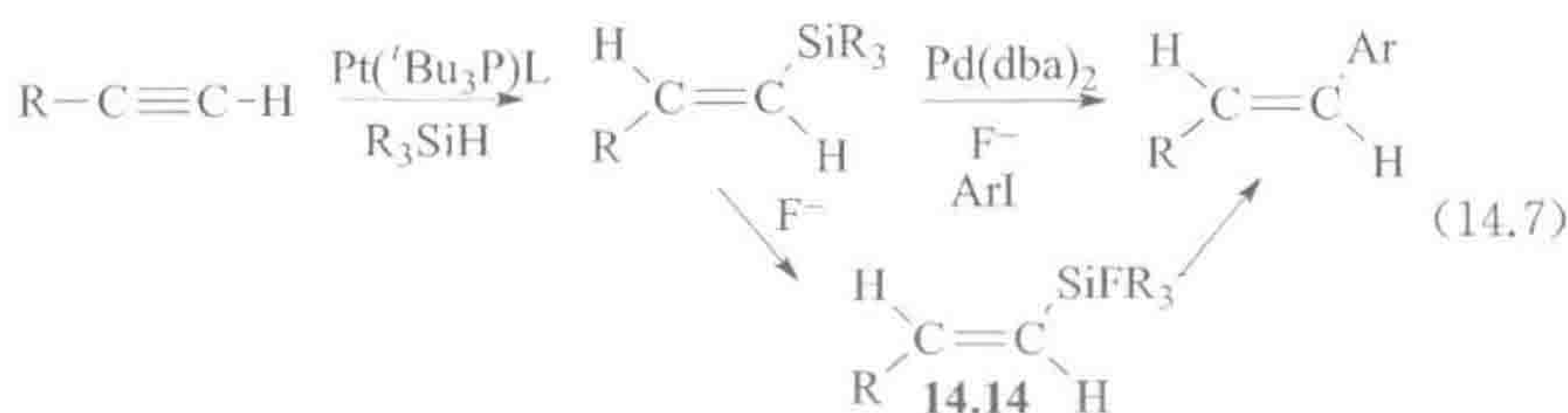


(14.5)



(14.6)

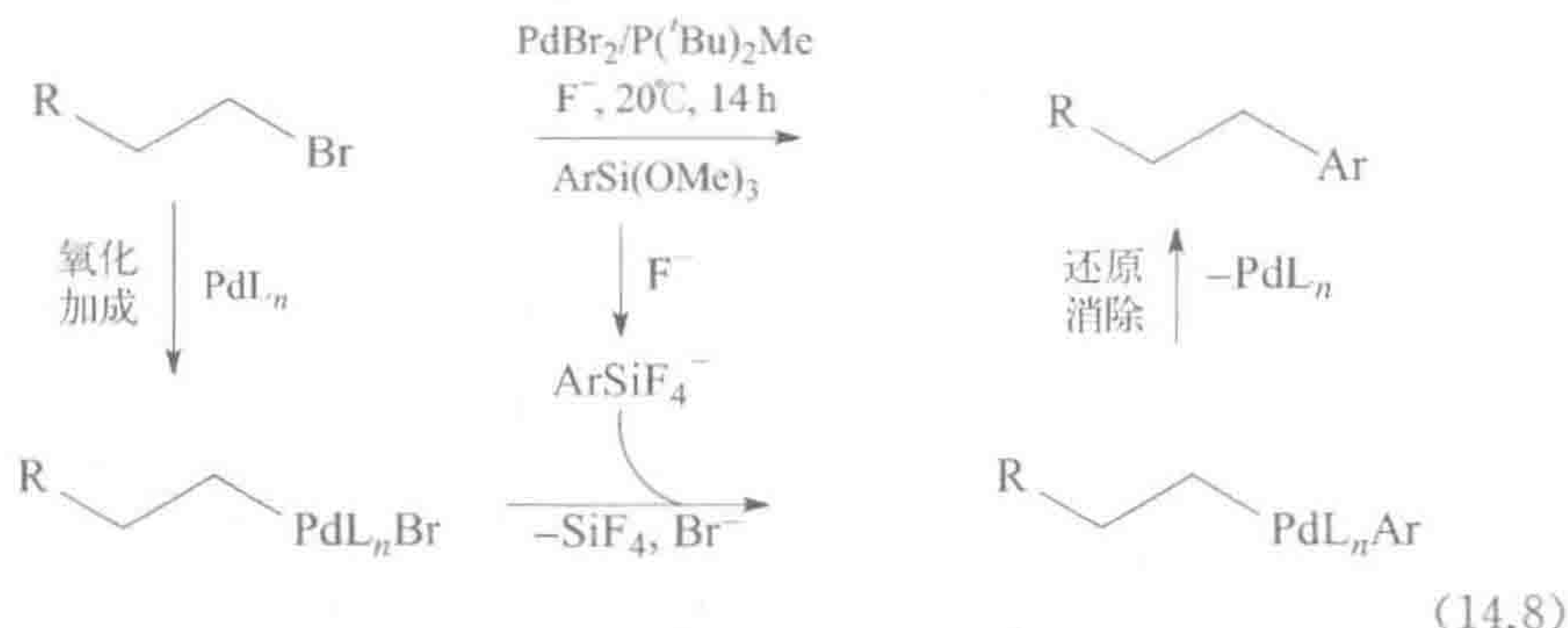
Denmark 和 Wang[16] 为我们展示了如何利用氢硅化反应来引入一个硅基,其能被氟离子以高价中间体 **14.14** 的形式活化,从而起到像硼酸在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中一样的作用。当烯基从 **14.14** 转移到 Pd 上后,与来自共反应物 ArI 的芳基发生还原消除反应,得到 Ar—H 对 C≡C 三键的净加成产物(式 14.7)。



(14.7)

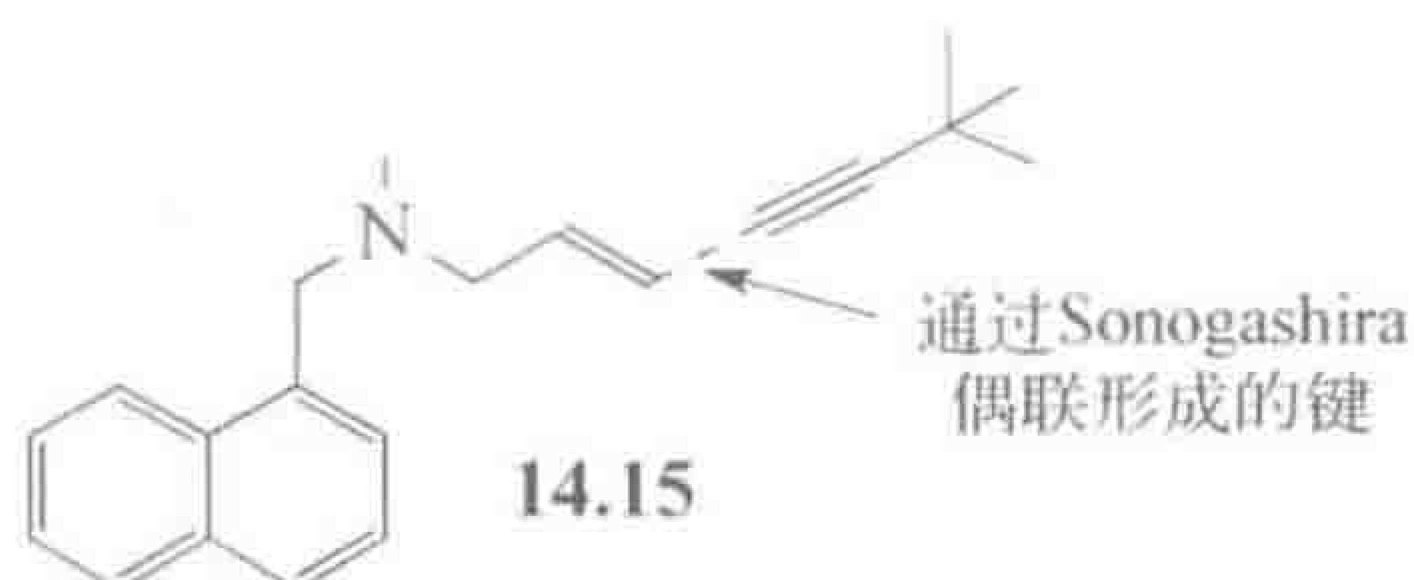
有各种各样可供选择的偶联搭档:在 $PdCl_2$(dppf)/$CsCO_3$ 存在下,K[RBF_3]能与 R′OTf 发生偶联得到 R—R′,但该反应似乎是通过 B—F 键的水解引发的[17]。在其他钯催化的反应中,芳基或烯基卤化物可以与芳基或烯基锌试剂偶联(Negishi 偶联)[18],与芳基或烯基镁试剂偶联(Kumada 偶联),也可与芳基或烯基锡偶联(Stille 偶联),或者与芳基或烯基硅试剂偶联(Hiyama 偶联,式 14.7)。每一种反应变体其机理都被认为是通过 RBr 的氧

化加成得到 Pd(R)(Br)L_n。而反应搭档 R′M 作为亲核试剂取代溴生成 Pd(R)(R′)L_n。最后通过还原消除得到最终产物并使催化剂再生。在某些例子中甚至烷基卤也能发生反应(式 14.8)[19]，说明偶联反应足够快到可以抑制 β-消除反应。在这些偶联反应中，通常需要使用大体积的碱性膦配体以达到最佳效果，如式 14.8 中的 $P(^tBu)_2Me$，这些膦配体有利于生成"$Pd(PR_3)$"，该中间体对催化循环所有步骤都具有非常高的活性。



(14.8)

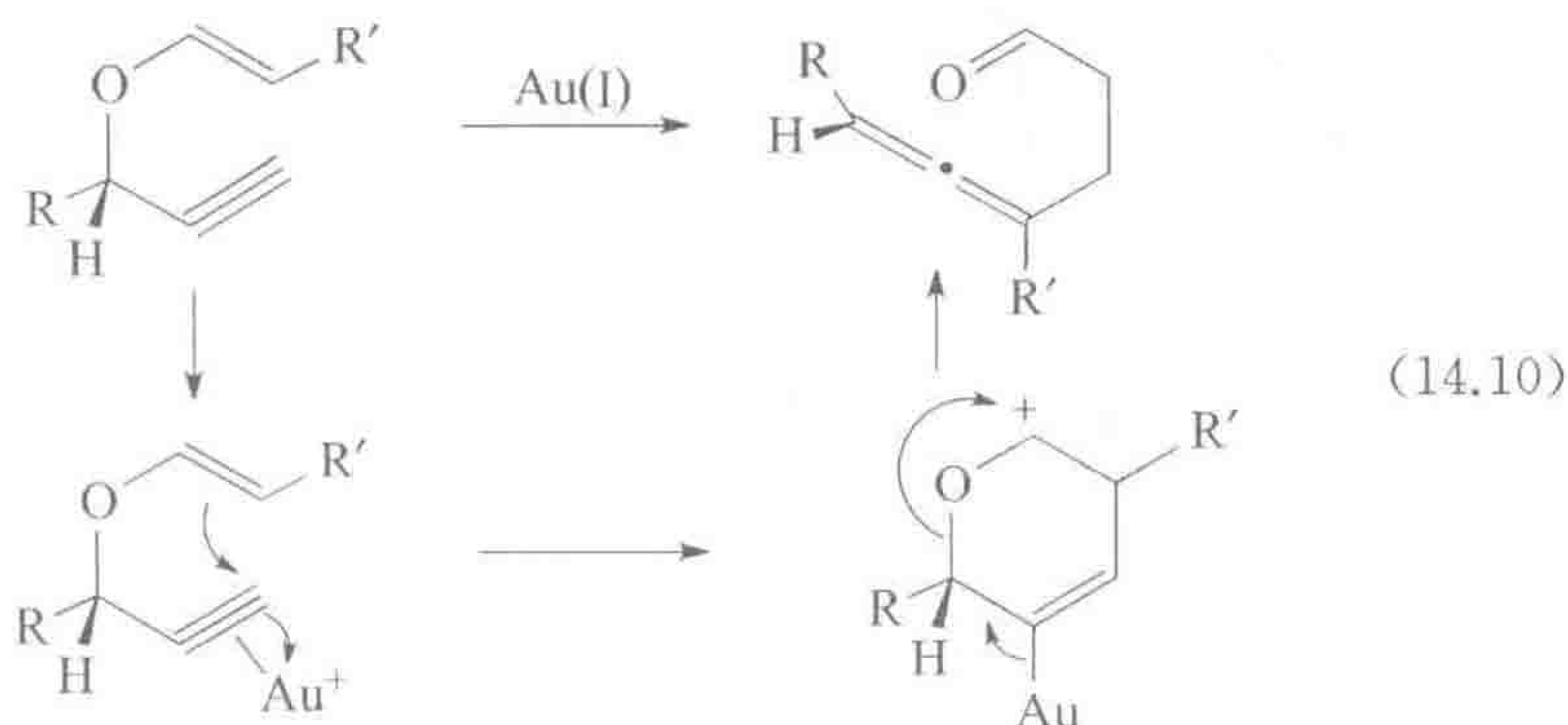
大量商品化的以及可以合成得到的有机硼试剂使芳基或烯基卤与芳基或烯基硼酸[$ArB(OH)_2$]的 Suzuki-Miyaura 偶联反应(见 9.7 节)成为最常用的偶联反应类型。对于炔的合成，芳基或烯基卤与炔基负离子的偶联反应(Sonogashira 反应)尤其有用。该反应被诺华公司(Novartis)用于抗真菌药特比萘芬(Terbinafine，**14.15**)的工业化生产中。这一路线取代了较早的需要使用剧毒试剂的工艺，因此符合绿色化学的理念。



用于 C—C 键构建的 Claisen 重排(式 14.9)，既可以由硬的金属有机亲电试剂与氧原子键合进行催化，也可以由软的金属有机亲电试剂与不饱和基团作用进行催化。在后一种类型中，Toste 为我们展示了 Au(Ⅰ)物种$[O\{Au(PPh_3)\}]^+$是如何在产物中保留起始底物中的手性的(式 14.10)。



(14.9)



铂系金属①特别是 Rh 与 Pd 价格的飞涨，使得人们越来越强调寻找基于廉价金属的催化剂用于金属有机催化反应。Pd 以外的一些金属包括 W、Ir 和 Mo 已成功用于偶联反应，其中 Trost 的含有配体 **14.12** 的 Mo 配合物[20]具有很高的催化效率。对于 Buchwald-Hartwig 偶联反应，CuI/$HOCH_2CH_2OH$ 组合[21]已经被证明是非常有效的；对于芳基-烷基偶联反应，甚至像 $FeCl_3$ 这样简单的催化剂也有效果[22]。

F 和 CF_3 取代基对于药物很重要，因为它们延迟了药物分子在肝脏中的氧化分解，使它们的疗效更长。在医疗方面，^{18}F ($t_{1/2}=110$ min) 是正电子放射断层成像的首选同位素，通过观察 ^{18}F 发射出的 γ 射线来跟踪病人体内 ^{18}F 取代分子的衰减情况；例如，这一过程在肿瘤的转移成像方面很有用。由于氟的取代导致了非标准的化学，必须发展专门的钯催化偶联过程用于氟代有机化合物的合成[23]。Buchwald 大体积^{t}BuBrettPhos 配体的钯配合物，允许 CsF 经由 LPd^{II}(Ar)F 中间体通过还原消除反应对 ArOTf 进行氟化。经历 Pd(Ⅳ)中间体的氧化过程有利于 Ar—F 的还原消除，而这对于 Pd(Ⅱ)通常是很慢的；在这种情况下，含氟试剂是一种 F^+ 源，如$[C_5H_5NF]BF_4$。从 Cu(Ⅰ)和 Me_3SiCF_3 瞬间原位生成的 $CuCF_3$，也被证明是一种有效的对 ArI 进行三氟甲基化的试剂；用 Me_3SiCF_3 取代 CsF，可以使用 Buchwald 催化剂进行钯催化的 ArBr 三氟甲基化。

14.2　复分解反应

391

就像国际象棋中“骑士”的移动，C═C 双键的复分解反应(12.1 节)能产生令人惊奇的结果，使合成问题通过非常规的途径得以处理，如式 14.11 中所示[24]。第一眼看上去，原料与产物似乎完全没有关联；然而仔细观察后会发

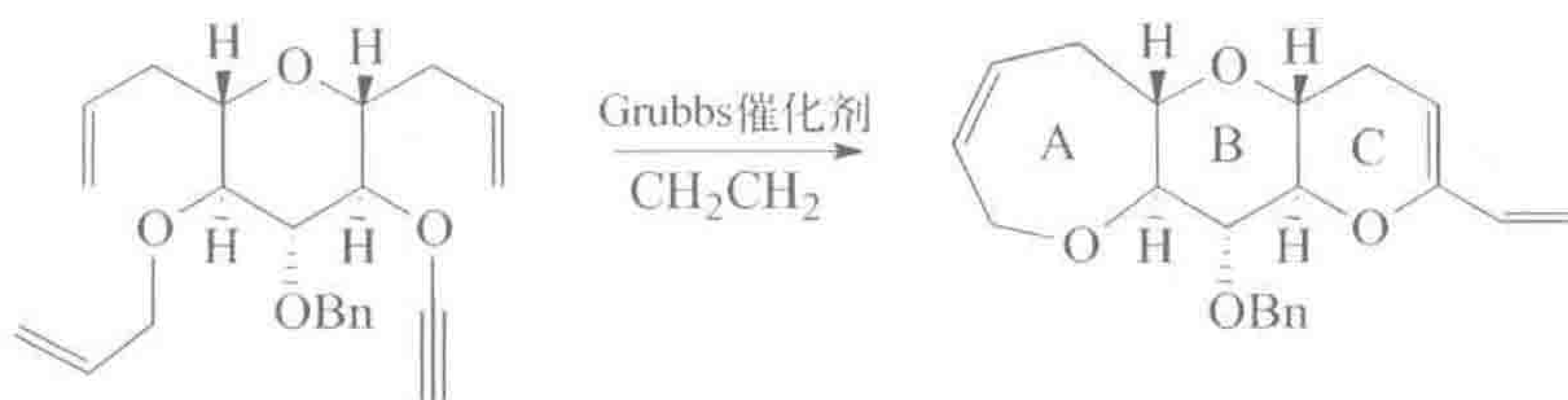
① 译者注：铂系金属是指 Pd，Pt，Rh，Ir，Ru，Os 这六个元素。

现，利用 Grubbs 二代催化剂通过直接的烯烃复分解反应很自然地将原料转化成了产物。反应最初打开了有张力的环，也就是更活泼的降冰片烯 C ═C 双键，随后在串联反应中，生成的钌亚甲基中间体与邻近的烯基发生了闭环反应。起始原料中的环张力提供了必需的驱动力，避免了逆反应的发生。最初的催化循环可能是经由起始 Ru ═CHPh 催化剂进行的，这意味着第一次循环得到的产物含有不需要的 PhCH ═基团，然而接下来的所有催化循环都是从 Ru ═CH_2 中间体出发生成目标产物的。

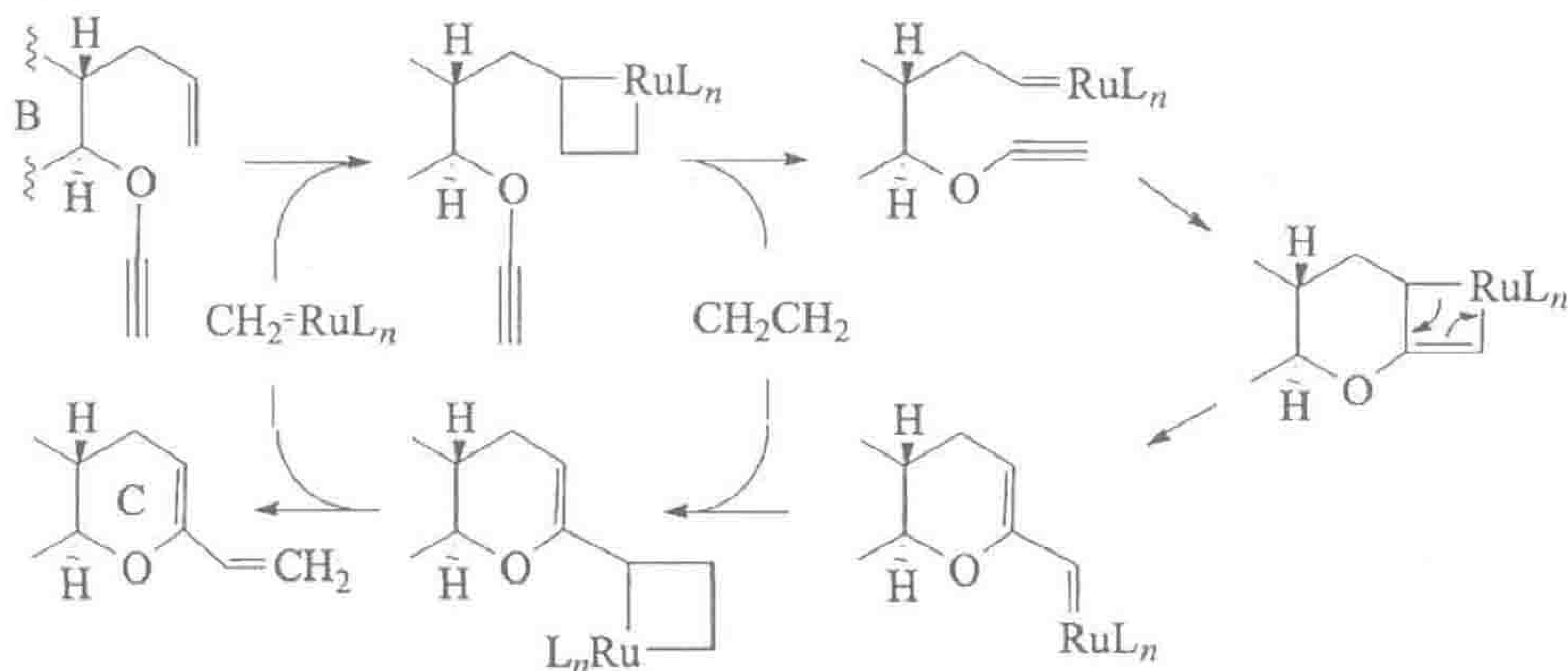


(14.11)

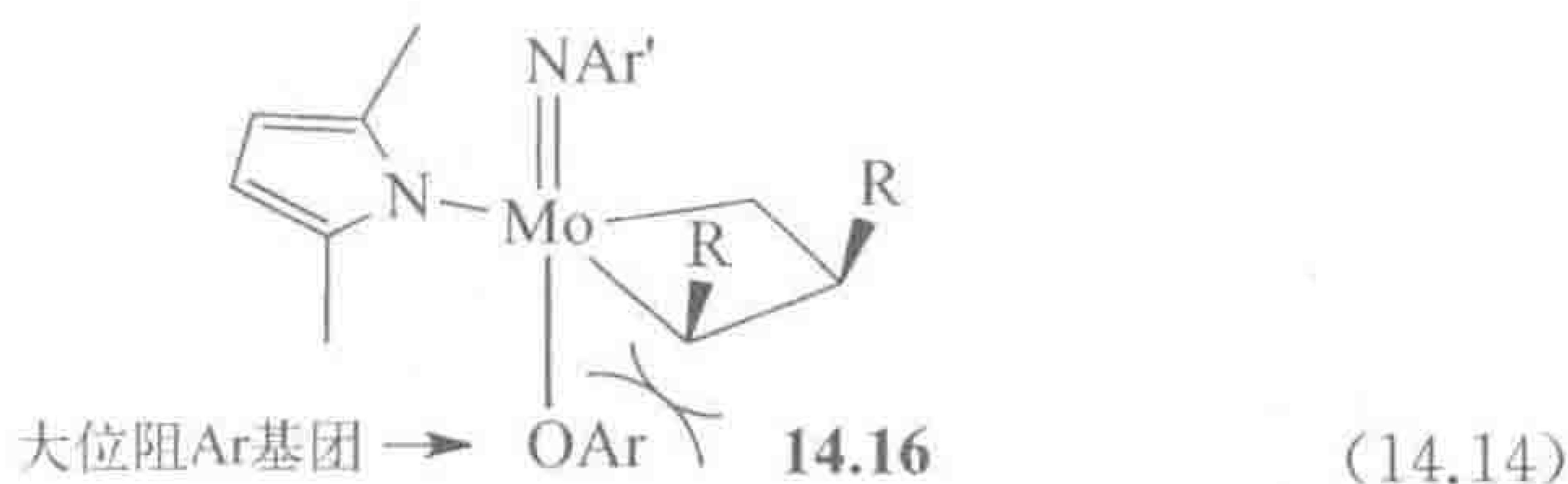
在雪卡鱼毒素(Ciguatoxin)CTX3C 的 A～E 片段合成中(式 14.12)[25]，利用 Grubbs 催化剂通过关环复分解反应(12.1 节)形成环 A，同时消除一分子乙烯，即这步反应中失去的两个碳。将需要的烯丙基醚和末端烯基结构引入起始底物相对比较简单，使得该反应成为合成 A 环的一个简洁方法。环 C 和它的乙烯基取代基是使用 Grubbs 催化剂通过关环烯炔复分解反应同时生成的[26]。不同于环 A 生成时会失去多重键末端的碳原子，C 环的闭合产物与起始原料具有相同的原子数。烯烃复分解反应的机理仍没有完全研究清楚，但式 14.13 给出了一个比较可能的历程。不同于 A 环闭合时 Rh ═C与 C ═C 双键反应形成标准的金属杂环丁烷中间体(12.1 节)，在此反应中 Rh ═C 和C≡C三键反应生成了金属杂环丁烯中间体。该金属杂环丁烯开环得到一个新的卡宾，随后与乙烯反应生成最终结构中的二烯部分。当 Grubbs 催化剂反应活性不够时，可以采用活性更高的 Schrock 钼催化剂，如在碳代呋喃果糖(carbafructofuranose)的合成中[27]。交叉复分解反应一般生成反式(*E*)构型烯烃，但近期发展的 Mo 和 Ru 催化剂具有顺式或 *Z*-选择性，因为它们含有非常大的 OAr 配体，将两个 R 取代基定位到金属杂环中间体的同侧，如 **14.16** 所示的 Mo 催化剂。这样在释放出烯烃后就得到了顺式烯烃（式 14.14）[28]。具有高 e.e.值的不对称催化剂现在也有报道[29]。



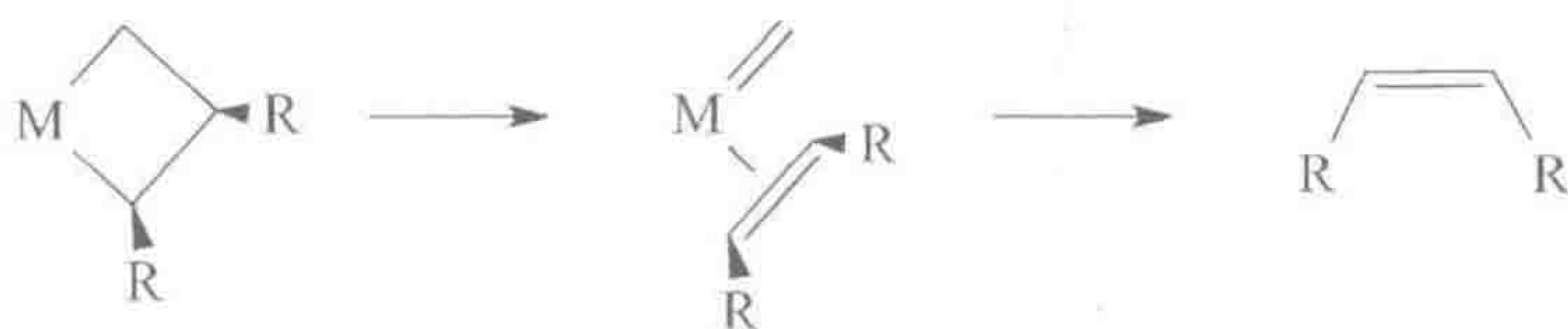
(14.12)



(14.13)



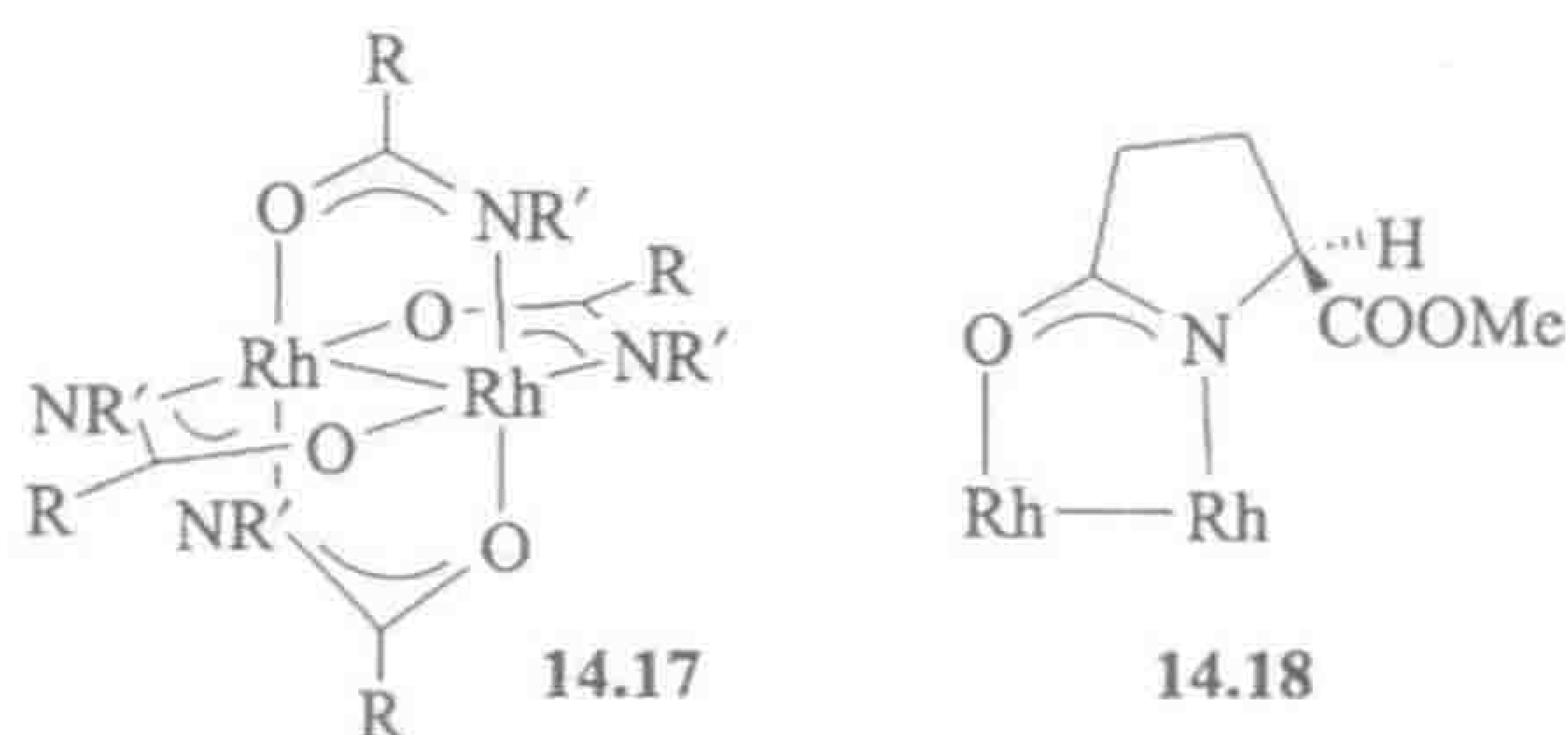
(14.14)

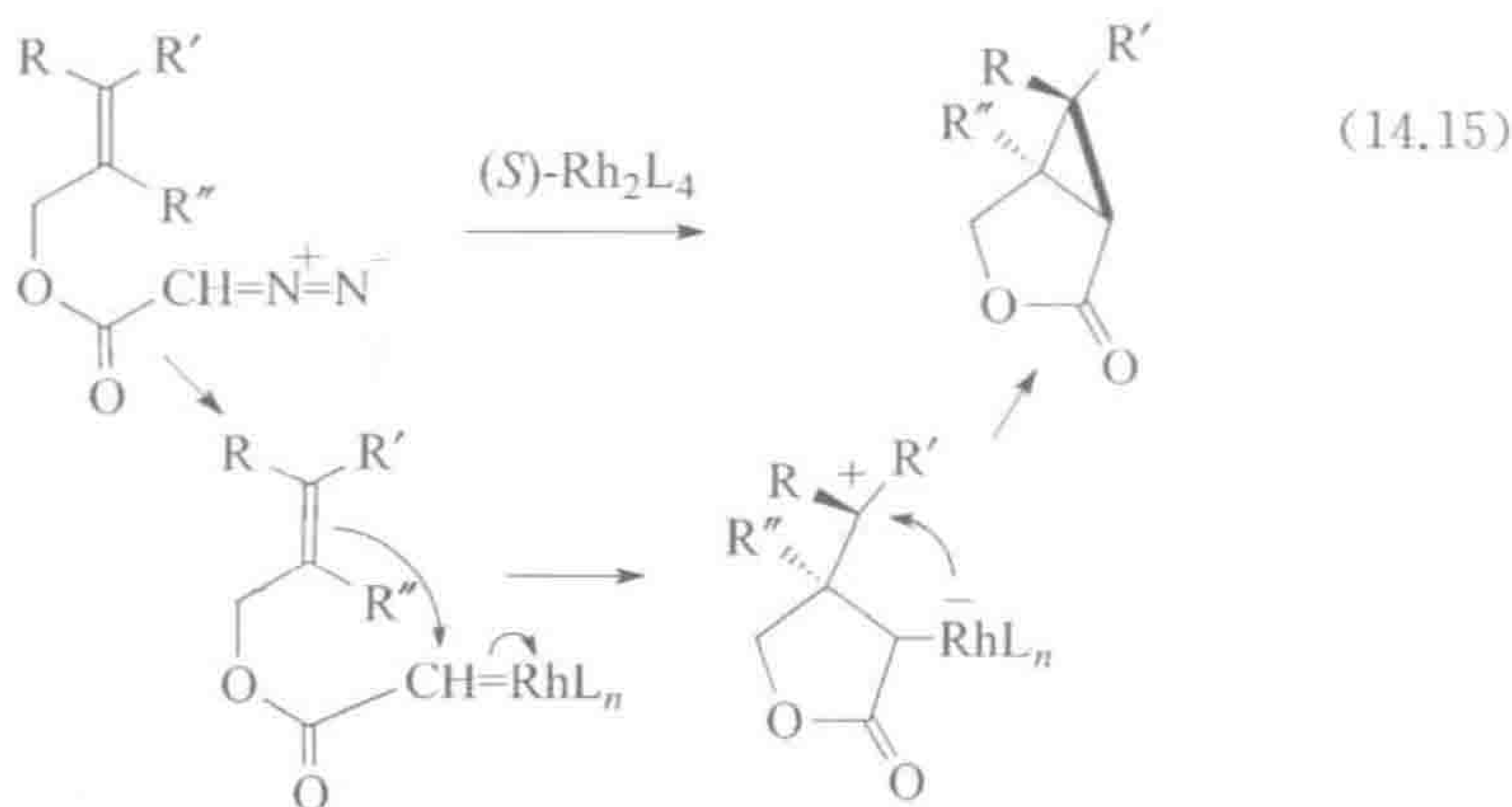


14.3　环丙烷化和 C—H 键插入

有机卡宾前体如重氮羰基衍生物可以将卡宾转移到金属上，随后再转移到烯烃上发生环丙烷化反应(式 14.15)。使用纯手性的催化剂，则能发生不对称环丙烷化反应，如 Doyle 的羧酰氨基铑(Ⅱ)(**14.17**)[30]。结构 **14.18** 显示了典型手性催化剂的取代模式。为清晰起见，其他三个羧酰氨基省略未画。卡宾被转移到配合物敞开的一面，表现为强的 Fischer 卡宾，等价于一个金属稳定的碳正离子。烯烃的 π-电子进攻卡宾碳的空 p 轨道形成第一个新的 C—C 键。新形成的碳正离子进攻 Rh 或通过亲电攫取从最初卡宾碳的背面进攻形

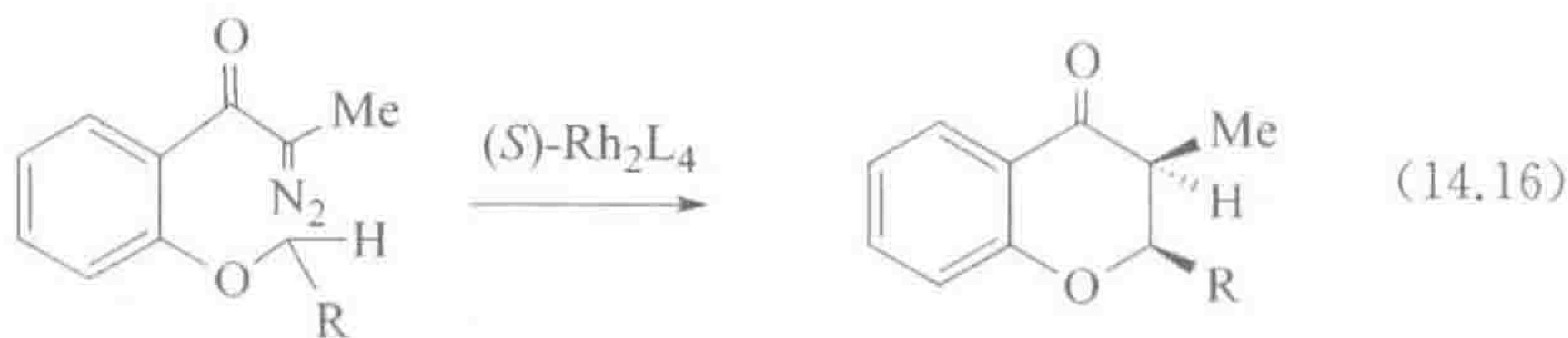
成第二个 C—C 键从而关环，并同时使催化剂再生。





式 14.16 表明当 C—H 键处于有利的位置时卡宾也是可能插入该 C—H 键的。在这一例子中，由于过渡态的立体电子优势，热力学不够稳定的 Me 和 R 基团顺式构型在动力学上反而是占优势的。使用最好的手性双铑(Ⅱ)催化剂，该反应的 e.e.值可以达到 60%～80%[30]。

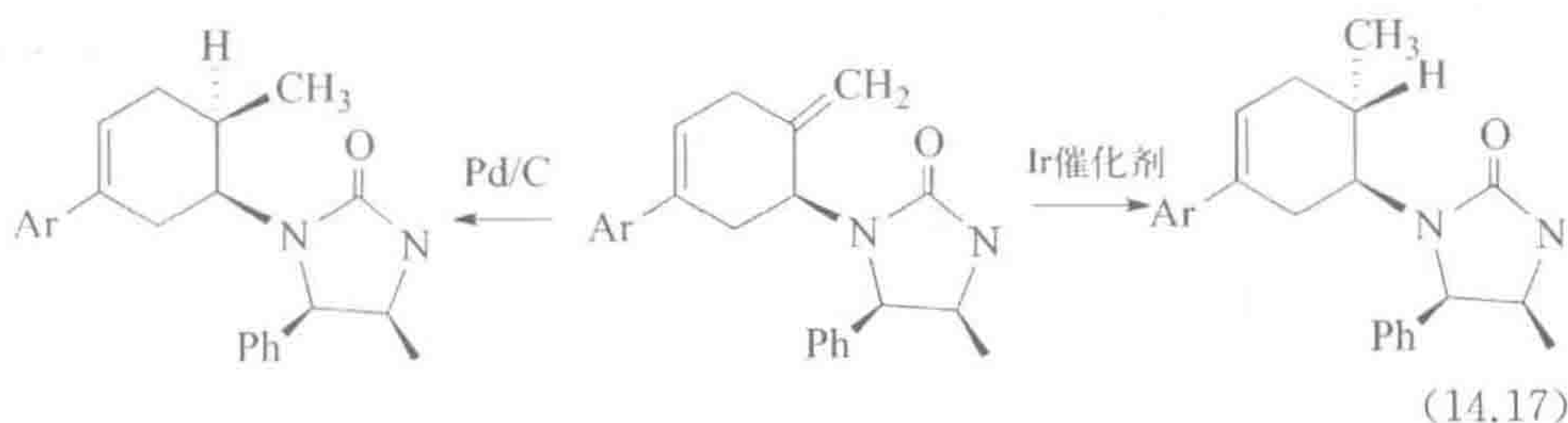
394



14.4　氢化反应

在直接氢化反应中，催化剂首先与位于底物一侧的许多不同导向基团中的任意一个相结合，如醇或者酰胺的氧。然后在同侧发生氢气对底物 C═C 双键的加成。如最常用的催化剂[Ir(cod)py(PCy$_3$)]$^+$，首先与氢气反应释放出环辛烷得到[Ir(py)(PCy$_3$)]$^+$片段。由于其只有 12e，因此能与导向基团(Directing Group，DG)的孤对电子、底物中的 C═C 双键结合，以及与氢气发生氧化加成而不超过 18e 构型。之后所得中间体[IrH$_2$(C═C)(DG)py

$(PCy_3)]^+$就能对键合的 C═C 双键加氢。与许多催化剂不同，$[Ir(cod)py(PCy_3)]^+$甚至能使空间位阻很大的双键氢化。在式 14.17 中，Pd/C 将 H_2加成到空间位阻较小的一侧，得到不希望的产物异构体；而铱催化剂从空间位阻更大的一侧——式 14.17 的上方——通过同样位于上方附近尿素的导向效应进行加氢，得到所需要的产物异构体[31]。



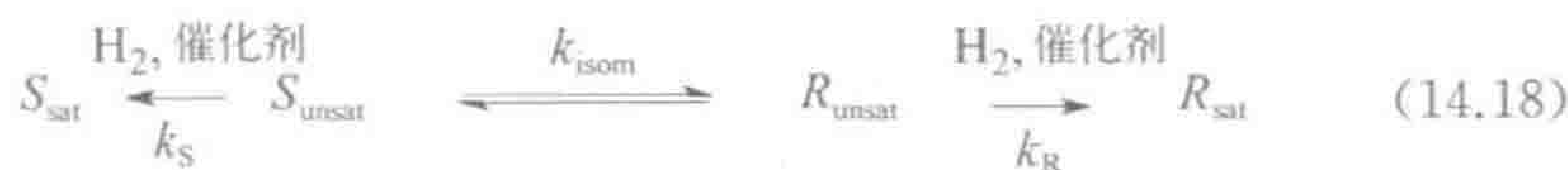
(14.17)

14.4.1 动力学拆分

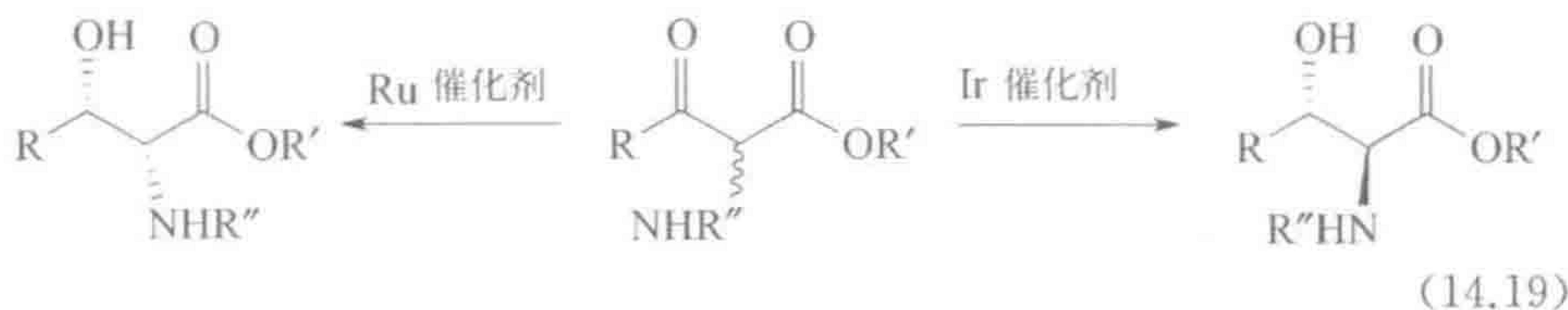
在 *R* 和 *S* 外消旋混合物的还原反应中实现动力学拆分（Kinetic Resolution，KR），需要使用手性催化剂，其与底物其中一个光学异构体的反应速率远大于另一个。假设我们有一种催化剂只能还原式 14.18 中的 *R* 构型反应物，得到 *R* 构型的产物。如果 k_{isom}为 0，在理想条件下将得到 50% *S* 构型的原料和 50% *R* 构型的氢化产物。当然需要对两者进行分离，但由于两种化合物的化学结构不同，分离经常相对简单。

395

当 k_{isom} 非常大时，反应属于动态 KR 或称 DKR（Dynamic Kinetic Resolution）[23]，产率可能会超过简单 KR 的最大值 50%。如果 *S* 构型底物与 *R* 构型底物之间不断地相互转化，且只有 *R* 底物会发生反应，理想状况下所有底物将会沿着 *R* 的路径得到 100% *R* 构型的氢化产物。在式 14.19 所示的例子中，氨基通过在氮处的快速翻转自发地在 *R* 和 *S* 构型间迅速转换。使用两种不同的催化剂能得到不同的 DKR 产物，即 *syn* 或 *anti* 构型[32]。



$$S_{sat} \xleftarrow[k_S]{H_2,\text{催化剂}} S_{unsat} \xrightleftharpoons{k_{isom}} R_{unsat} \xrightarrow[k_R]{H_2,\text{催化剂}} R_{sat} \tag{14.18}$$

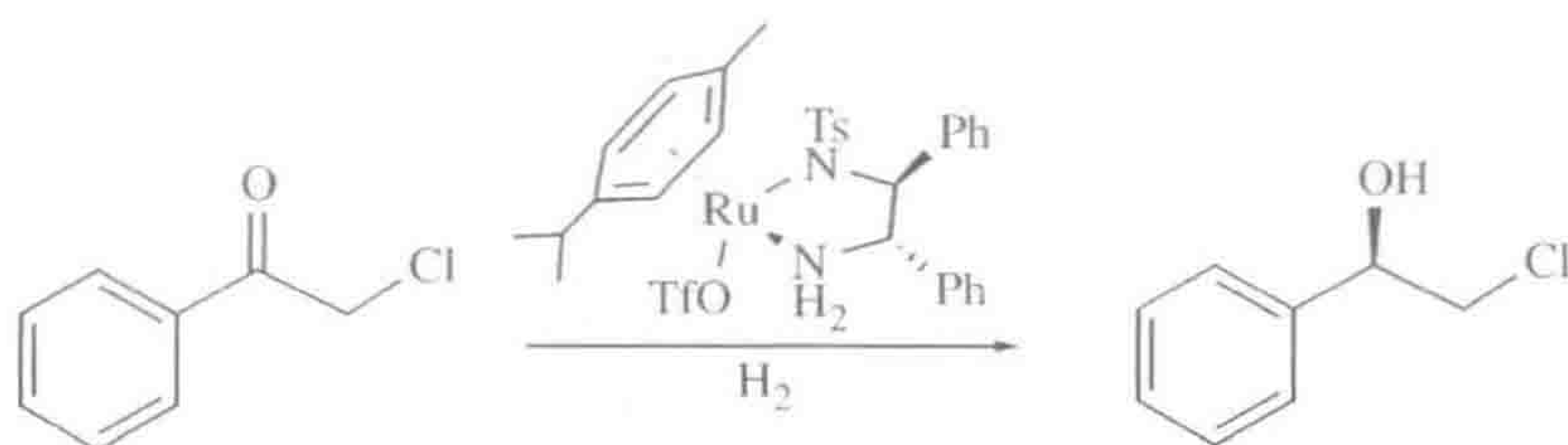


(14.19)

14.4.2 不对称氢化

采用各种催化剂催化的 C═C、C═O 与 C═N 键不对称氢化已被广泛

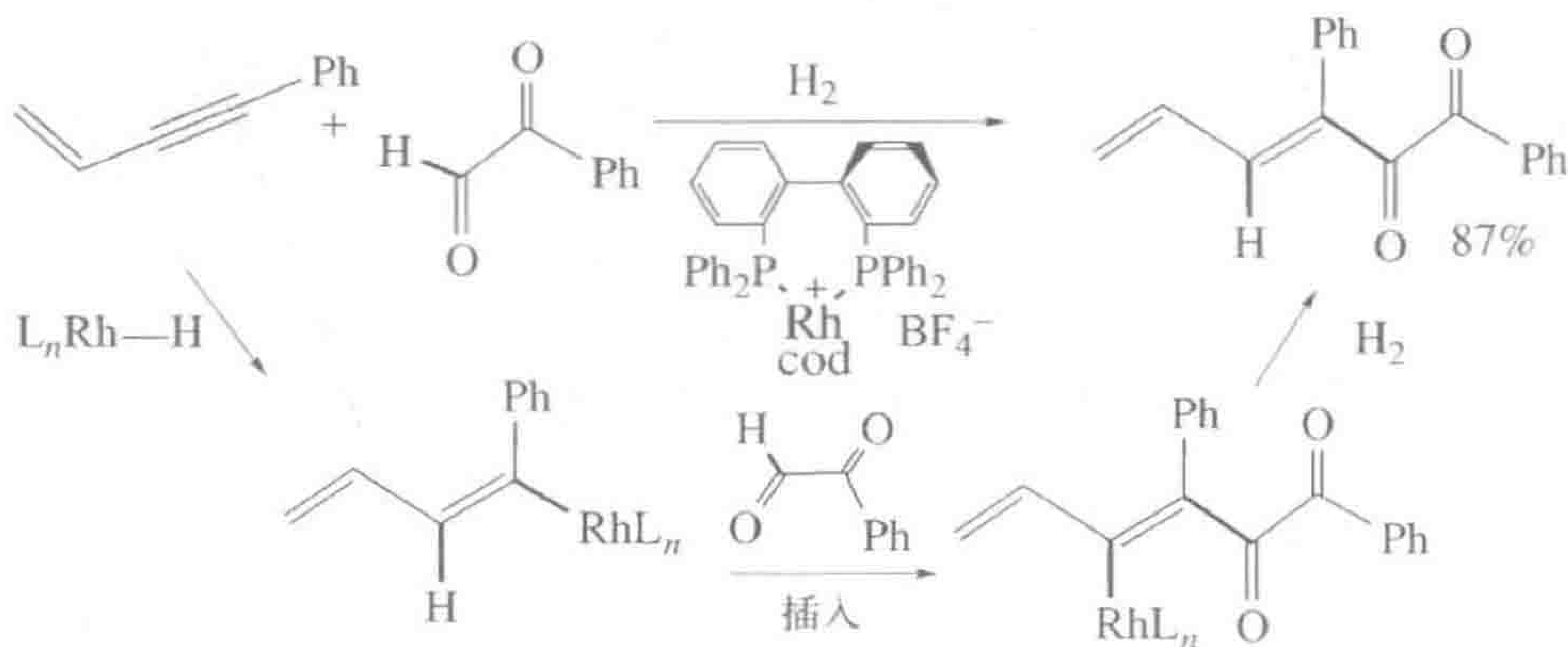
地使用(9.3 节)。式 14.20 所示的例子中[33]使用了 Noyori 催化剂,被认为是通过 9.3 节的外层(outer-sphere)机理进行,即将 H^- 从金属转移到羰基碳上,而将 H^+ 从氨基配体转移到羰基氧上,该过程中羰基底物并不直接与金属配位。当底物的 C═C 双键是三取代或四取代时,[(cod)IrLL′]X 系列催化剂最为有用(见 9.3 节);LL′是典型的纯手性 P,N-混合给体型螯合配体,X 是"非配位型"BAr^F阴离子[34]。



(14.20)

在式 14.21 中,氢化反应不能像通常那样进行,因为中间体烯基铑配合物被完全捕获而形成了新的 C—C 键[35]。由于偶联后的中间体是 Rh(Ⅲ),不可能发生氧化加成反应,氢化步骤最有可能通过分子氢配合物进行,其很容易将一个质子转移到碱性的烷氧基配体上(见 6.7 节)。然后生成的 Rh(Ⅲ)烯基氢化物发生还原消除反应得到最终产物,并使催化剂 Rh(Ⅰ)再生。

396

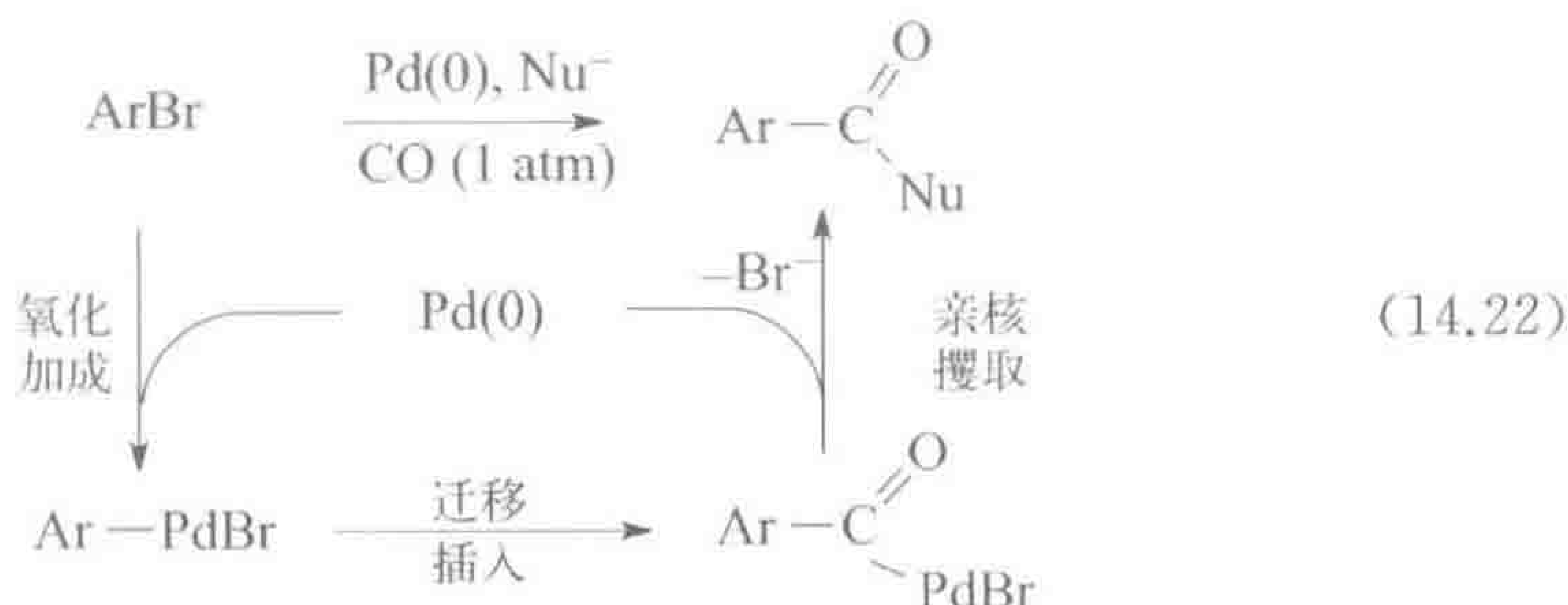


(14.21)

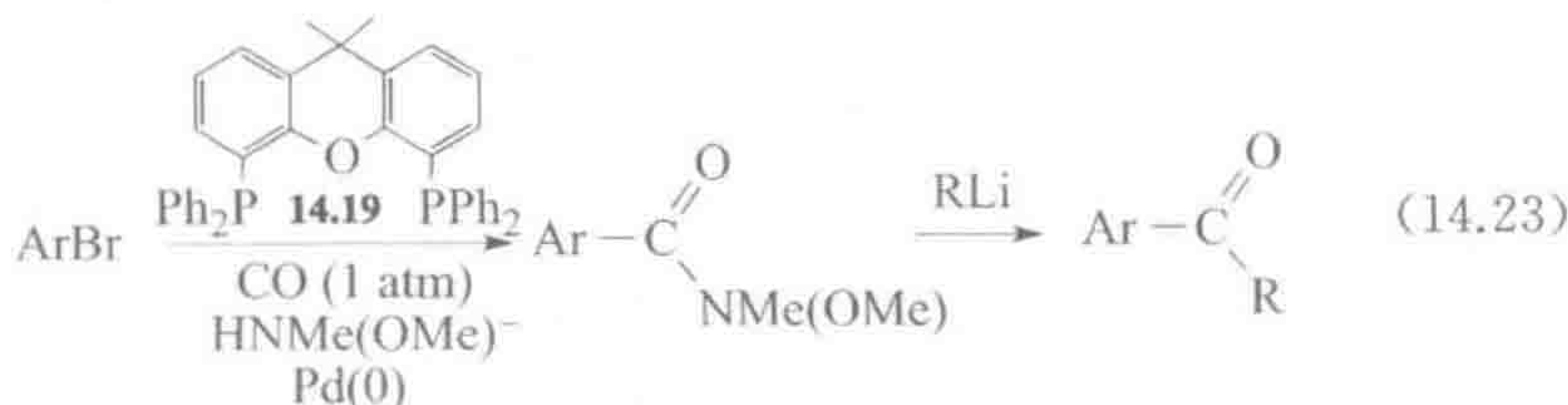
14.5 羰基化反应

羰基化反应以许多形式出现,包括氢甲酰化反应(见 9.4 节)和 Monsanto 工艺(见 12.3 节)。钯催化的芳基卤、亲核试剂与 CO 的三组分羰基化反应已经被证明可用于构建各种各样的结构(式 14.22)。反应从卤化物对钯的氧化

加成开始，随后 CO 插入得到 Pd(Ⅱ)酰基配合物，接着亲核试剂对酰基进行亲核攫取。Buchwald[36]采用该方法合成了 Weinreb 酰胺 ArCO—NMe(OMe)。在这一例子中，使用大咬角(110°)的双膦配体 Xantphos(**14.19**，式 14.23)对于获得高反应效率是必需的。(Weinreb 酰胺由于能可靠地与 RLi 或 RMgBr 反应生成 ArCOR，因此在酮的合成中很有用。)在另一种常见的羰基化反应即氢酯化反应中[37]，醇攫取酰基生成了酯。



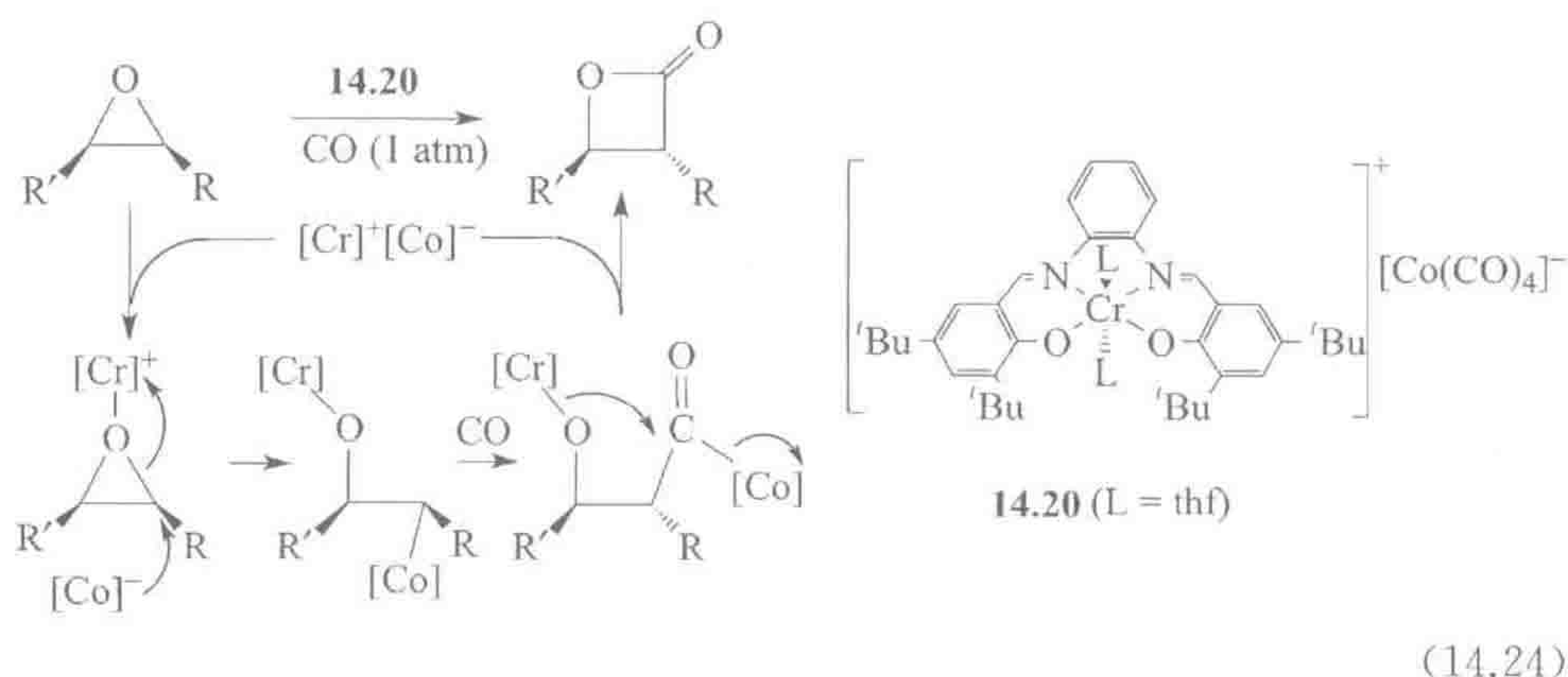
(14.22)



(14.23)

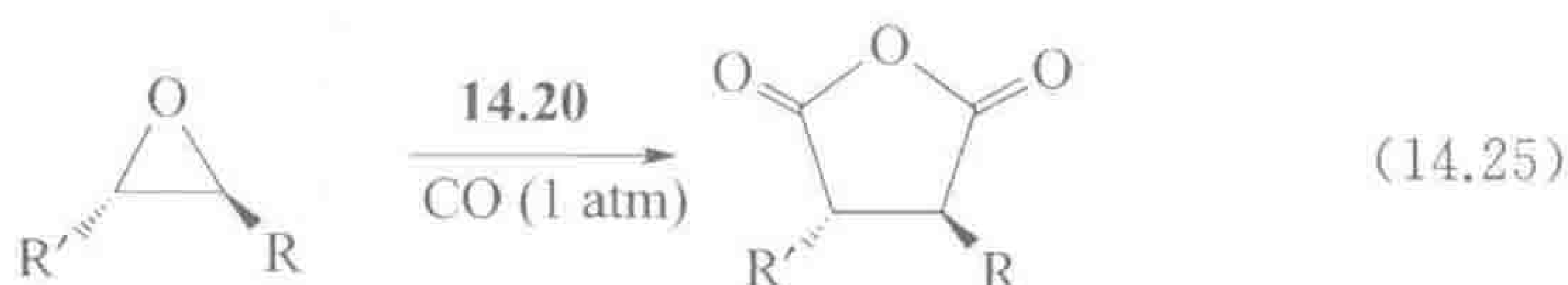
397

羰基化反应通常需要在高压下进行，并使用特殊的高压设备。因此，人们希望避免使用一氧化碳或者最好能在一个大气压下使用它。Coates[38]以这种方式将 Cr/Co 催化剂应用于环氧化合物的羰基化得到β-内酯(式 14.24)。这是一个特殊的反应，反应中两种过渡金属催化剂协同作用。这种协同作用是通过形成在溶液中已经紧密缔合在一起的离子对而得到促进的。硬的 Salen Cr(Ⅲ)阳离子作为 Lewis 酸，促进软的$Co(CO)_4$阴离子对底物环氧化合物的碳原子进行亲核进攻，反应中该碳中心的立体化学发生翻转。紧接着迁移插入，烷氧基进攻新形成的羰基官能团(亲核攫取，8.4 节中式 8.22 与式 8.23)使环闭合，并再生催化剂。如果烷基含有β-H，那么中间体就有可能发生β-消除得到烯基醇，并最终转化为酮。这是一个次要的反应途径，可能因为中间体烷基化物具有 $RCo(CO)_4$的形式。作为 18e 物种，必须先失去一个 CO 配体来产生β-消除所需的 2e 空配位，然而在过量一氧化碳存在下该反应显然被压制了。深入的机理研究促进了新的研究进展，即以铝(Ⅲ)卟啉阳离子作为 Lewis 酸，相应的催化剂盐能催化二次 CO 插入得到酸酐(式 14.25)[39]。



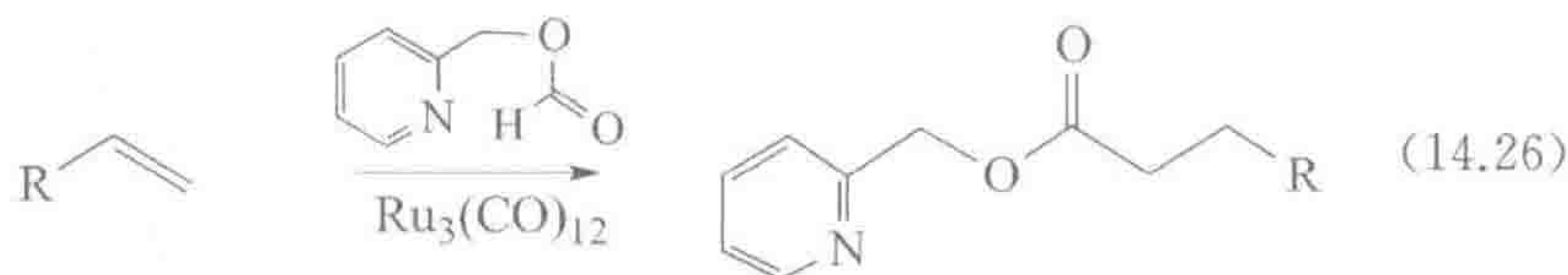
(14.24)

398

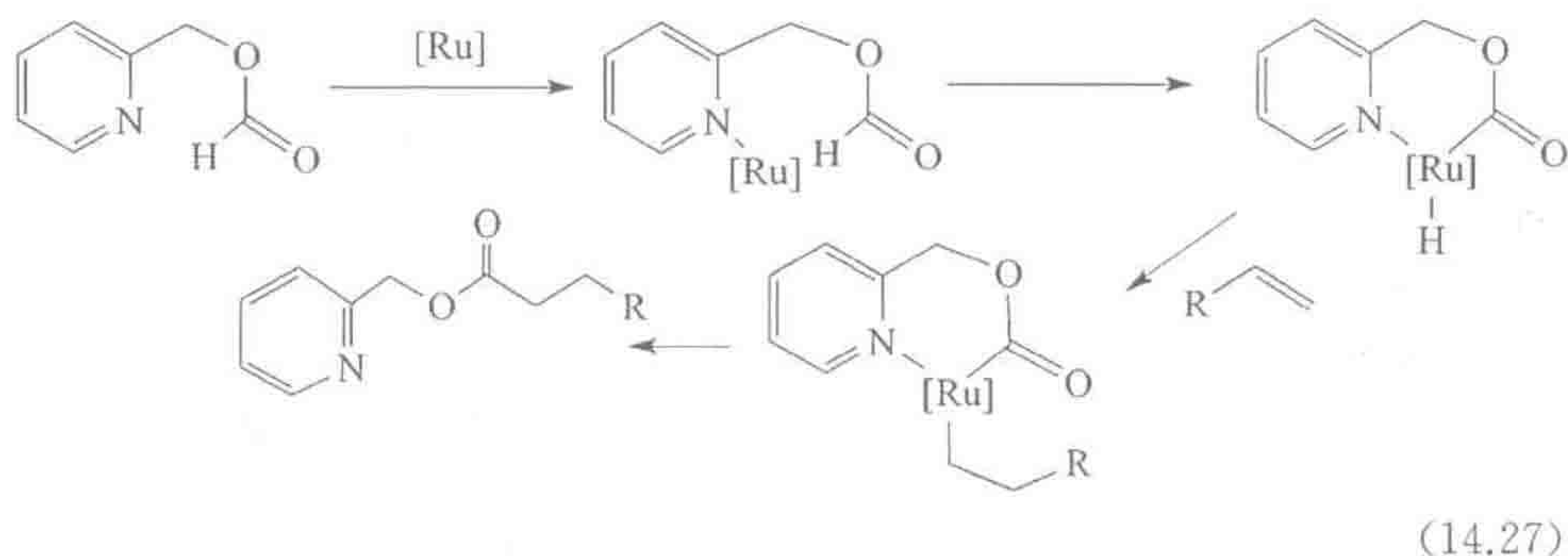


(14.25)

传统的烯烃氢酯化反应涉及钯催化的 RCH ═CH_2、CO 与醇 R′OH 三种组分反应合成 RCH_2CH_2COOR'。中间体钯氢化物经历烯烃插入、CO 插入以及酰基的亲核攫取得到产物酯，并使催化剂再生。该反应在合成中的应用相对很少，也许是因为需要在高压下使用有毒的气体 CO。为了避免使用 CO，人们引入了甲酸酯，通过甲酸酯 ROOC—H 键对烯烃 C ═C 双键的加成来进行氢酯基化反应；然而该反应直到引入吡啶辅基为必要的 CH 活化步骤提供螯合协助后才具有实用性[40]。在式 14.26 与式 14.27 中仅显示了主要的线性产物。当应用 $Ru_3(CO)_{12}$ 催化时，相应的合成方法对 Spirastrellolide A 的合成很有效[41]。



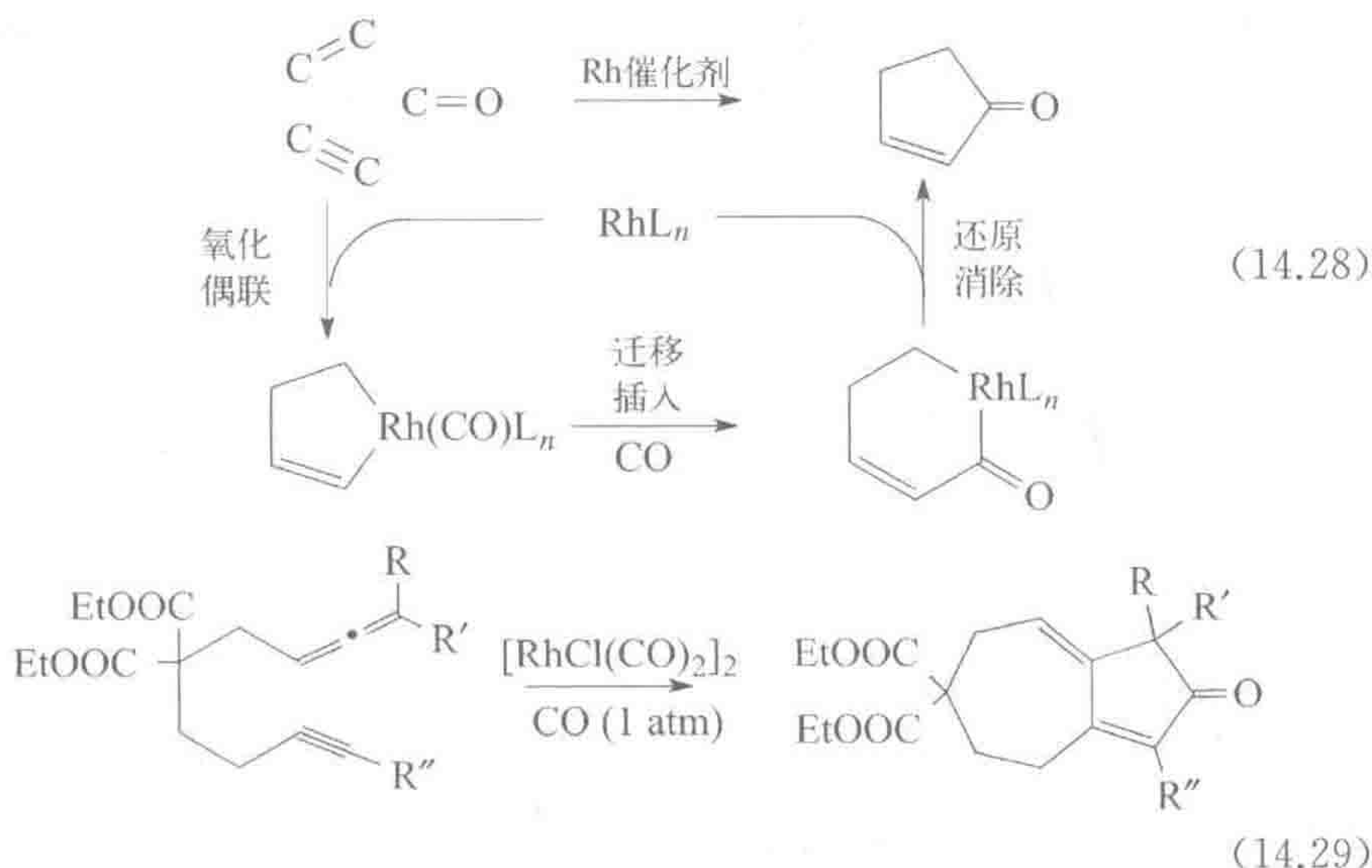
(14.26)



(14.27)

Pauson-Khand 反应从一个双键、一个三键以及一分子 CO 这三个基团出

发生成了环戊烯酮(式 14.28)。最初该反应使用化学计量的钴,目前广泛采用的是铑催化的路线。式 14.29 显示了新型抗生素候选药 Guanacastepene A 碳骨架的合成路线[42]。



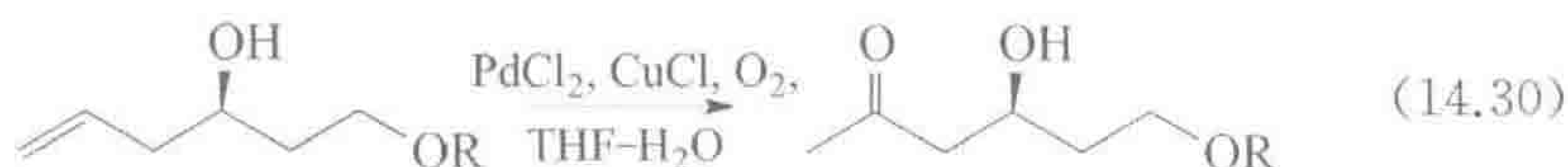
(14.28)

(14.29)

在应用于高分子合成的羰基化反应中,许多阳离子 Pd(Ⅱ)配合物如 $[Pd(dipy)Me(CO)][BAr^F_4]$可以将乙烯与 CO 的混合物转化为完美的交替共聚物$(—CO—CH_2—CH_2—)_n$,可以容易地对其羰基进行后续官能团化反应。反应机理涉及 CO 与乙烯的交替插入,为实现这一过程,烷基必须更倾向于插入 CO,而酰基必须更倾向于插入乙烯。我们已经知道,CO 的多次插入是不利的(7.2 节),而乙烯的多次插入在 Zr(Ⅳ)存在且没有 CO 竞争的情况下是可以进行的(12.2 节)。如我们所预期的,如果要发生交替插入,CO 插入 Pd-烷基的反应能垒必须是最低的(计算值为 15 kcal/mol),其次是乙烯插入 Pd-酰基的能垒(17 kcal/mol),最后是乙烯插入 Pd-烷基的能垒(19 kcal/mol)。

14.6　氧化反应

传统上金属有机物种是低价、具还原性的,而非高价、具氧化性的,因此它们通常涉及催化还原反应。目前,氧化催化的重要性正在日益突显,大部分领域仍未被开发。Wacker 化学就是一个真实的例子,其氧化过程是通过传统的低价金属有机中间体进行的。该反应的机理(8.3 节)涉及对烯基的亲核进攻,使其选择性氧化成甲基酮。式 14.30 显示了该反应在合成 Tarchonanthuslactone 时的其中一步中的应用[43]。



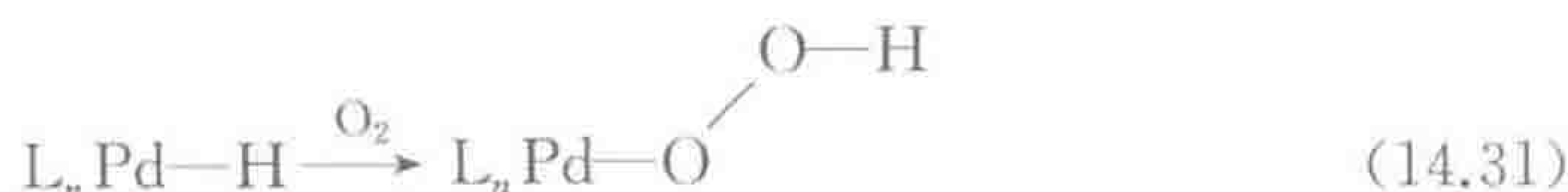
(14.30)

常用的过渡金属氧化催化剂通常是具有硬的 N -或 O -给电子体配体的配位化合物。尽管从技术上来说不是金属有机化合物，然而它们的反应经常涉及金属有机中间体。

氧化反应需要化学计量的主氧化剂在每个催化循环的最后一步将催化剂重新氧化成它的氧化形式。最希望的主氧化剂必须是价格便宜且原子经济的。例如，O_2来源于空气，H_2O_2很便宜，两者都生成水作为副产物；^{t}BuOOH可由空气与异丁烷直接反应得到。O_2是 4e 氧化剂，与通常金属配合物的 1e 或者 2e 氧化还原变化并不匹配。^{t}BuOOH 特别容易发生自由基历程，通常会导致低选择性。

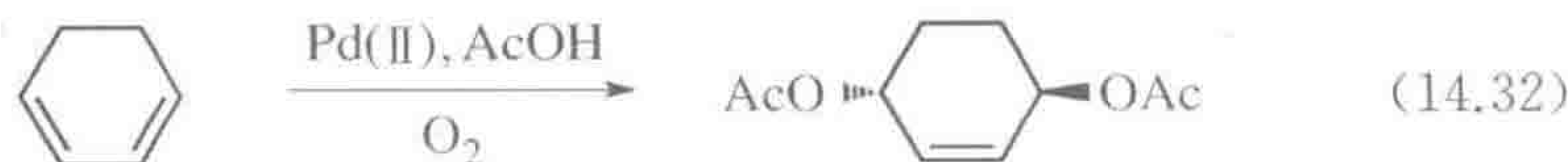
Stahl[44]有一系列钯催化剂能利用空气作为主氧化剂。当 Pd(0)催化剂被氧化为 Pd(Ⅱ)时，空气中的 O_2被还原成 H_2O_2，而 H_2O_2可以作为 2e 氧化剂参与下一个循环或者在金属催化下发生歧化生成 $H_2O+0.5O_2$。最初 O_2对 Pd(0)的氧化可能是通过一个 η^2-过氧化 Pd(Ⅱ)中间体进行的。

例如，Pd(OAc)$_2$/吡啶在 80℃、通入空气的甲苯中可以将醇 R_2CHOH 氧化成 $R_2C{=}O$，反应经过烷氧基中间体的 β-消除进行，之后生成的钯氢化物被空气氧化为最初的 Pd(Ⅱ)。最后一步可能经由过式 9.27 进行或者通过 O_2插入 Pd—H 键后进行质子化生成 H_2O_2。



(14.31)

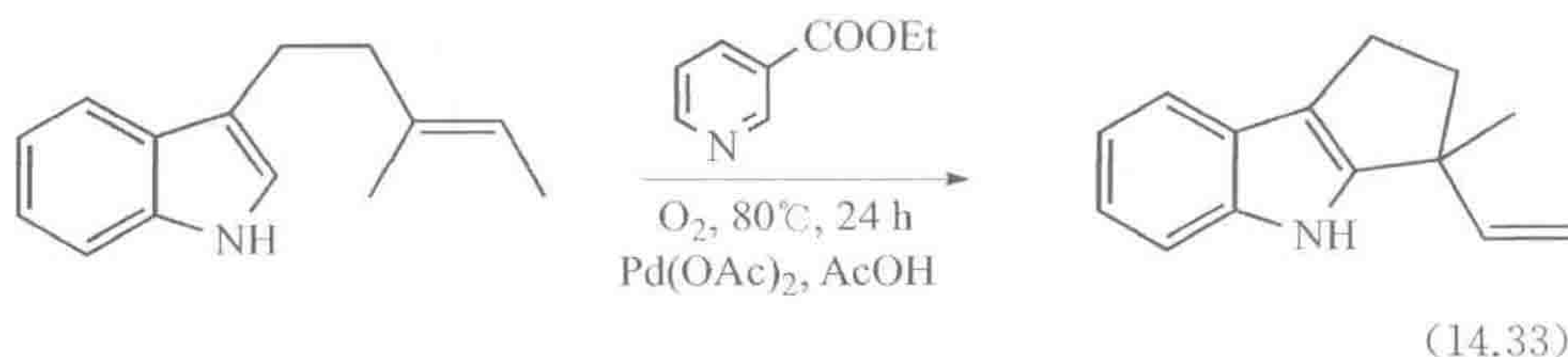
利用天然产物(—)-金雀花素(sparteine)作为螯合型 N -配体，可实现不对称钯催化 PhCH(OH)Me 的动力学拆分，其 k_{rel}值高达 25。Bäckvall[45]实现了亲核试剂对二烯的氧化 1,4 -加成，且很好地控制了产物的立体化学。反应中采用氢醌/苯醌作为氧化还原组合与钯催化剂一起使用，以空气为主氧化剂。



(14.32)

Ferreira 和 Stolz[46]报道了利用 O_2作为主氧化剂的钯催化氧化关环反应(式 14.33)。该反应可能经过吲哚环上的 CH 活化，随后发生碳碳双键的插入以及 β-消除；重新氧化所生成的钯氢化物使催化剂得以再生。反应位点的选择性受螯合控制和电子效应影响[47]。

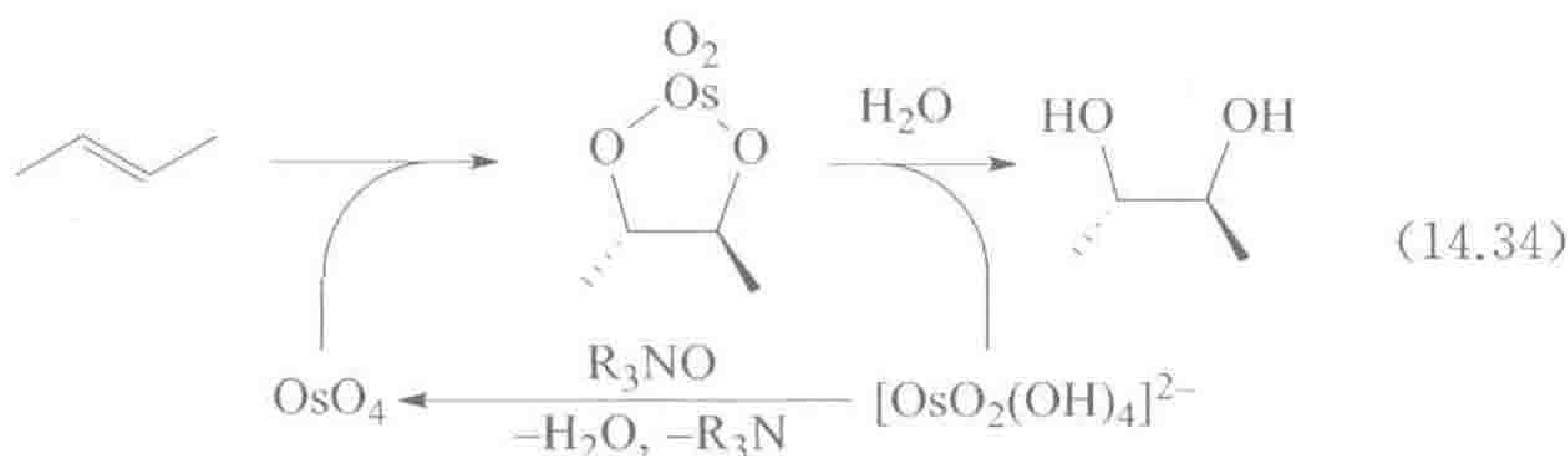
401



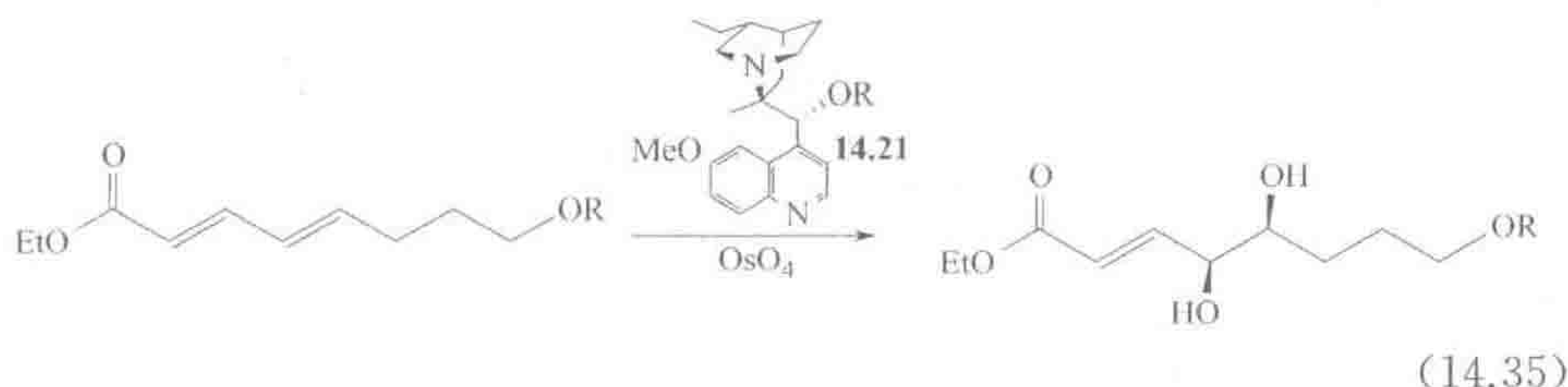
(14.33)

使用 H_2O_2 水溶液作为主氧化剂[48]以及高价金属有机化合物如 $MeReO_3$ 作为催化剂，可以实现 C═C 双键的催化环氧化反应。H_2O_2 是最便宜的氧化剂之一，使该反应适用于工业化生产。

以 OsO_4 作为催化剂，H_2O_2 或者 Et_3NO 的水溶液作为主氧化剂，可以实现 C═C 键的催化双羟基化反应。式 14.34 所示环状锇酸酯的中间性解释了发生顺式加成的原因。如式 14.35 所示，当使用的不对称配体是植物生物碱 **14.21** 时，该类反应可以实现不对称催化。



(14.34)

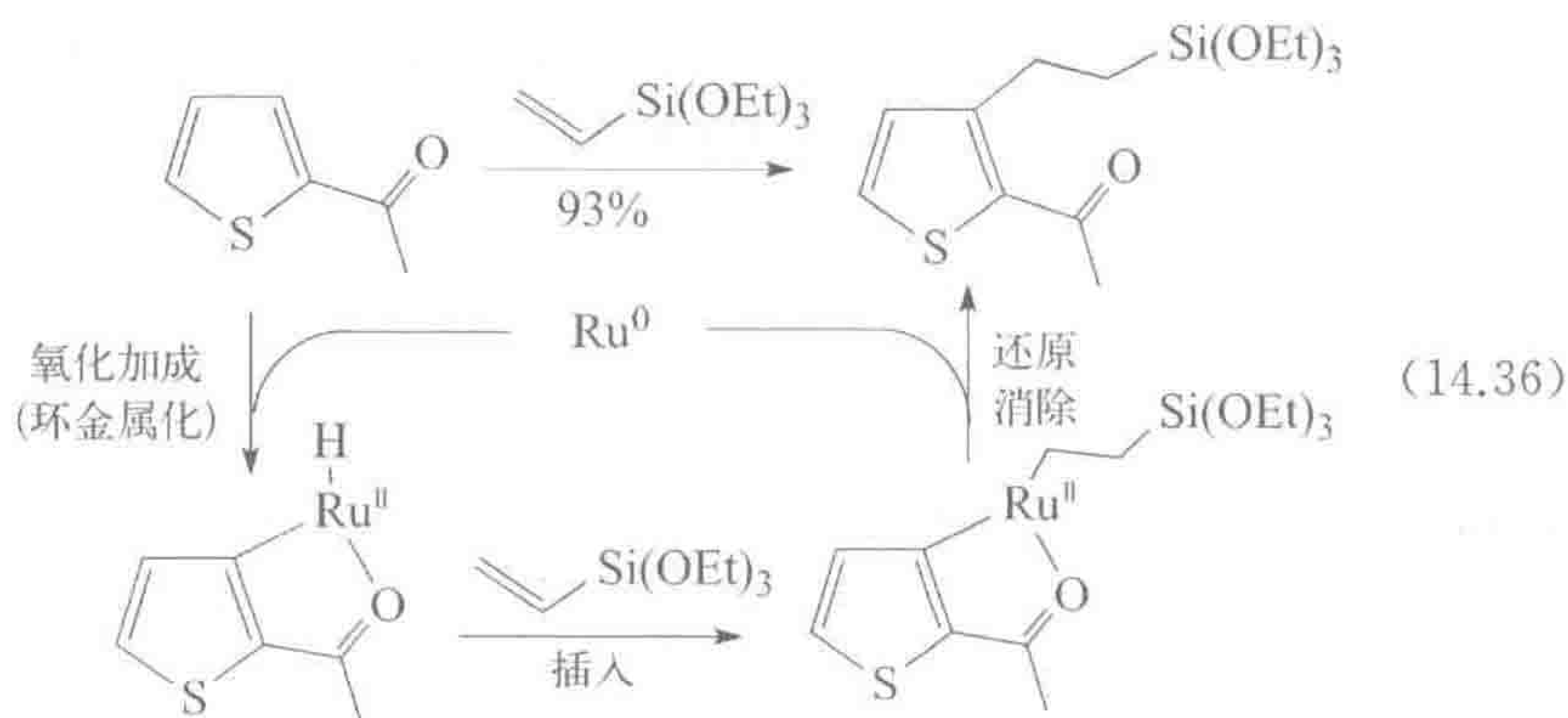


(14.35)

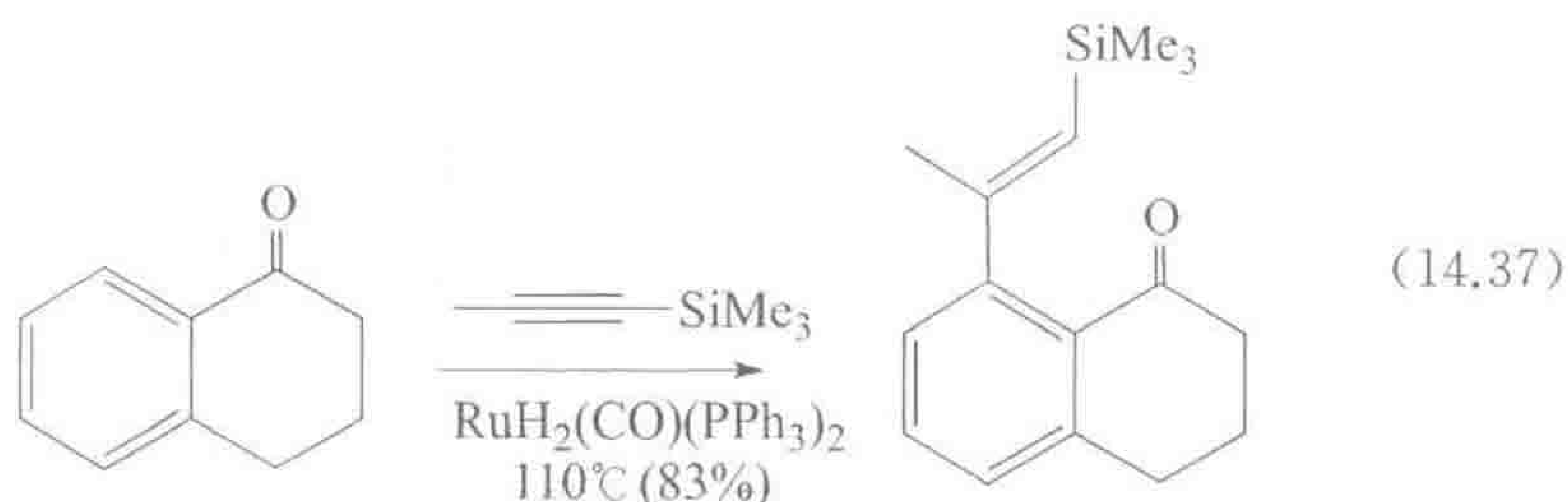
14.7 C—H 键活化

利用主族元素活化 C—H 键，如芳烃汞化，早已为人们所熟知，但是它们倾向于使用化学计量的试剂而不是催化剂，而且许多这类反应使用的金属都因为有毒而现在避免使用的(如 Hg、Tl 和 Pb)。使用过渡金属有机化合物催化的 C—H 键活化与官能团化(见 12.4 节)现在已经进入应用阶段，并有可能在合成中变得越来越常见[47, 49]。固有选择性有时能允许对任一给定例子中存在的许多 C—H 键中的一个进行官能团化，但更常见的是采用螯合控制来获得所需的选择性[50]。14.3 节中讨论的铑催化卡宾插入 C—H 键就是这样的一种情况；Murai 反应也是如此，如式 14.36 所示，先进行环金属化，然后进行烯烃插入。最初的催化剂 $RuH_2(CO)(PPh_3)_2$ 需要在高温下使用，而活性更高的 $Ru(H_2)H_2(CO)(PCy_3)_2$ 在室温就可以催化反应[51]。每个例子中，在最初的氢化步骤通过将 H_2 转移到烯烃使 Ru(Ⅱ)还原成 Ru(0)是必需的，这可能是因为反应需要 Ru(0)状态。式 14.37 显示炔烃经顺式插入后，生成了甲基与硅基顺式排列的产物，其中芳环 C—H 是环金属化的优先反应位点。

402



(14.36)



(14.37)

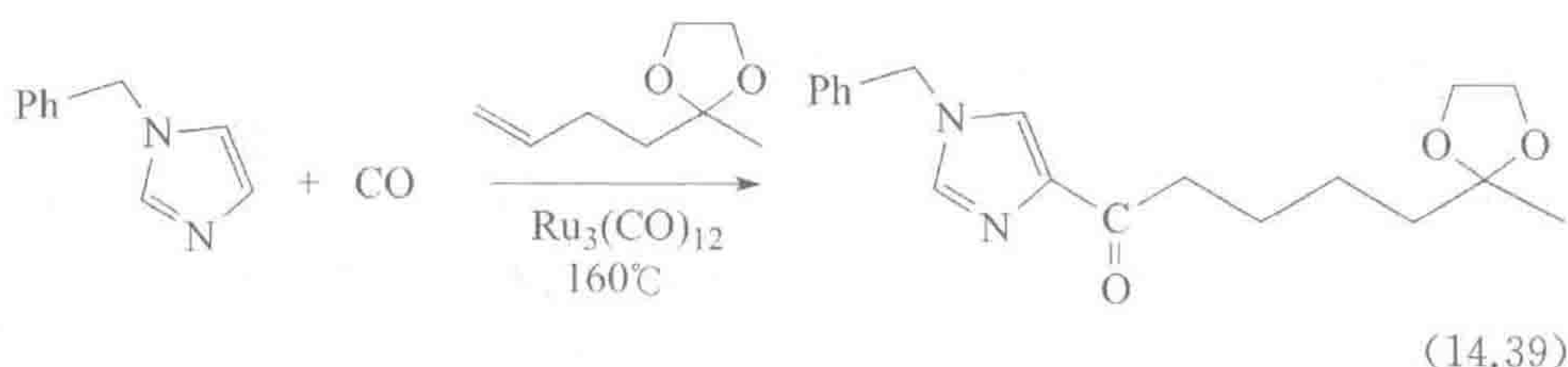
在式 14.38 所示的反应中[52]，$Ir(acac)_3$ 可以催化烯烃对苯进行官能团化。由于 Ir—H 主要以反马氏规则插入烯烃，因此倾向于得到线性烷基，例如从丙烯得到的是正丙基而不是异丙基。而传统 Friedel-Crafts 反应恰好相反，酸催化剂将烯烃变成碳正离子然后进攻芳烃，因此得到的是支链烷基取代基，如从丙烯反应得到的是异丙基而不是正丙基，这是因为碳正离子稳定性的顺序是叔>仲>伯。

403



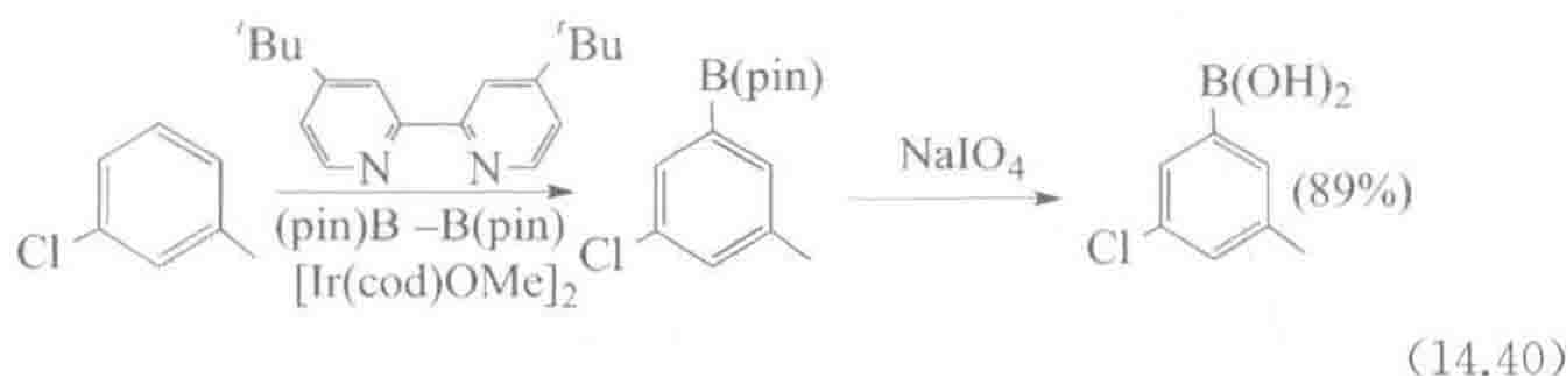
(14.38)

$Ru_3(CO)_{12}$ 可以催化类 Murai 反应，反应中将一个酰基引入到杂芳环氮的 β-位。簇合物的环金属化特别容易，但没有像 Murai 反应那样仅简单地形成铑烷基化物，而是额外发生了 CO 插入反应，生成 α-酰基杂环化合物(式 14.39)[53]。



(14.39)

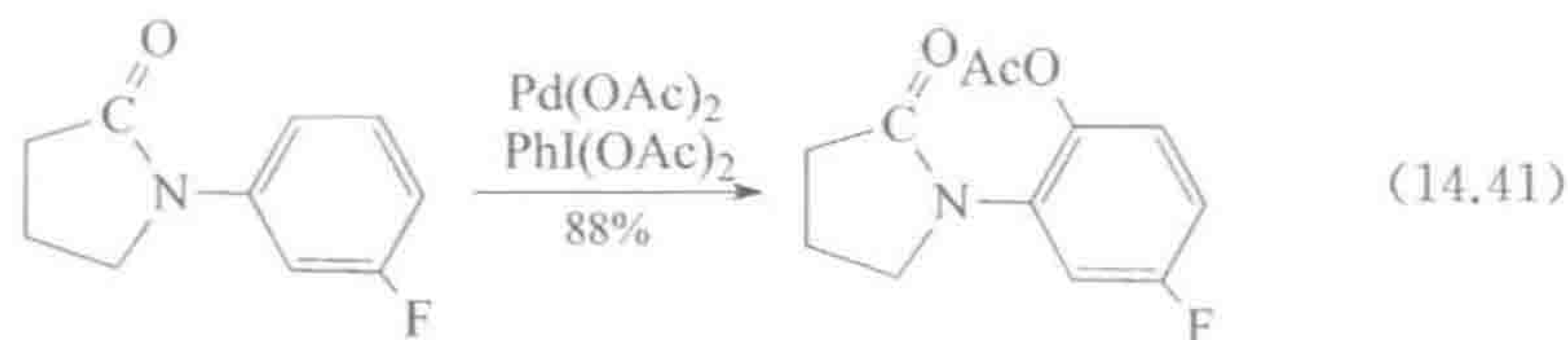
Suzuki-Miyaura 偶联反应(14.1 节)所需要的芳基硼试剂通常从芳基卤 ArX 出发,通过形成 ArLi 或 ArMgX 后与 $B(OMe)_3$ 反应并水解得到 $ArB(OH)_2$。另一种方法则是用一个双频哪醇硼试剂(pin)B－B(pin)与芳香烃直接反应,接着再进行氧化水解得到。使用如式 14.40 所示的 1,3-二取代芳香烃作为底物,可以控制反应的区域化学[54]。在合适的条件下,甚至烷烃的 C—H 键也能被硼烷化[55]。



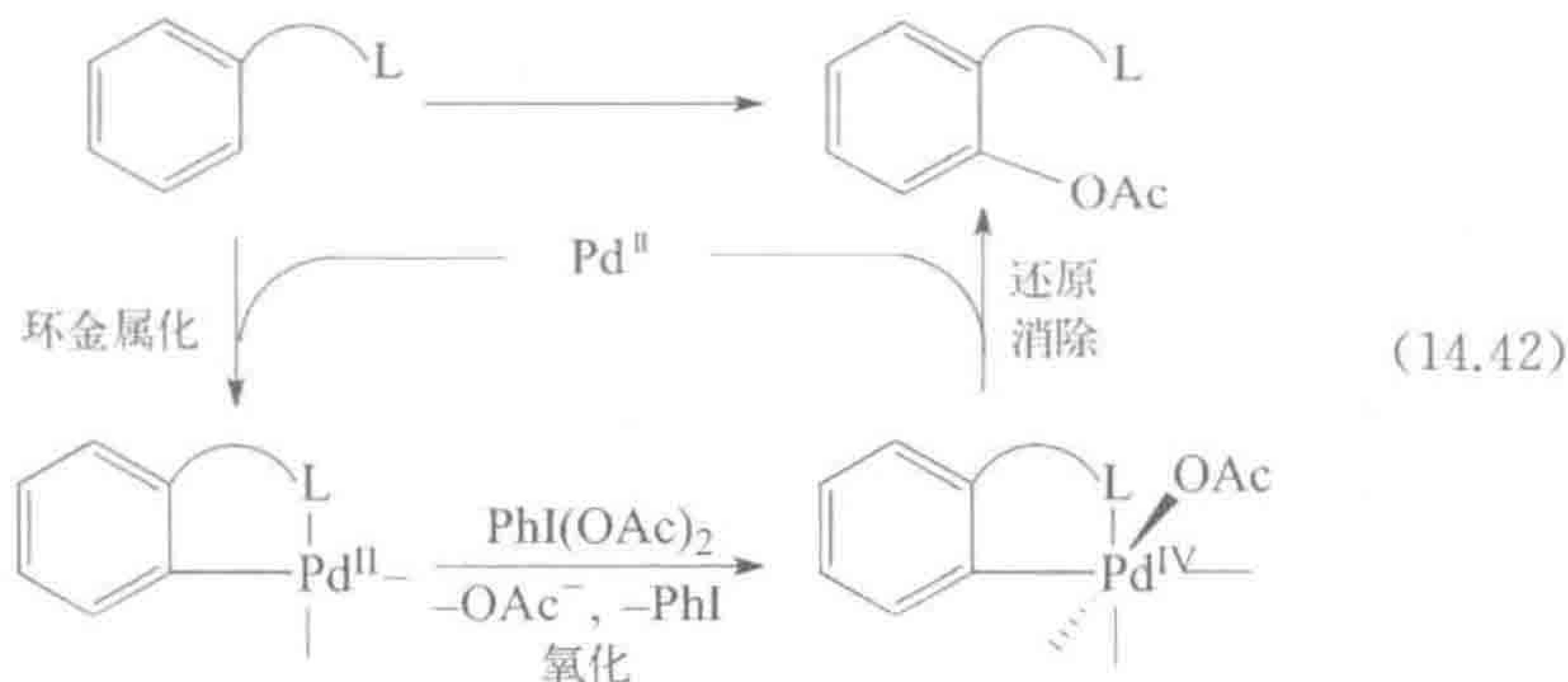
(14.40)

在很多情况下,乙酸钯(Ⅱ)可以很容易地发生金属化或环金属化反应。Sanford[56] 利用这一点建立了一个有用的催化有机合成反应,反应中通过引入官能团 X 来切断 Pd—Ar 键,得到各种各样的产物 ArX。例如,在一系列碘(Ⅲ)氧化剂中,反应中使用 $PhI(OAc)_2$ 可以得到 ArOAc(式 14.41),使用 Ph_2I^+ 可得到 ArPh,使用 $PhICl_2$ 则得到 ArCl。这些氧化剂能有效地提供 X^+,其作为一个 2e 氧化剂可以将 Pd(Ⅱ)转化为 Pd(Ⅳ)—X,同时释放出 PhI 和 X^-。与钯化学中通常假设的 Pd(0)/Pd(Ⅱ)催化循环不同,它为 Pd(Ⅱ)/Pd(Ⅳ)的催化循环建立了一个很好的例子(式 14.42 与式 14.43),但是作为 Pd(Ⅳ)的另一种替代物,处于中间的双核 Pd(Ⅲ)—Pd(Ⅲ)也有记载[57]。使用 PhI═NR 作为氧化剂、Cu(Ⅰ)配合物作为催化剂,可以将反应拓展到 C—H 键的胺化[58]。

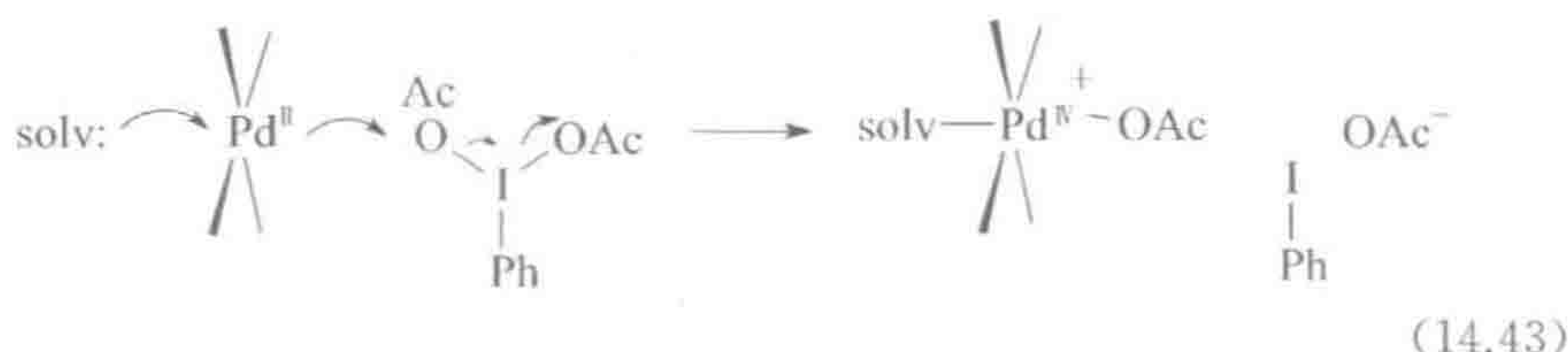
404



(14.41)



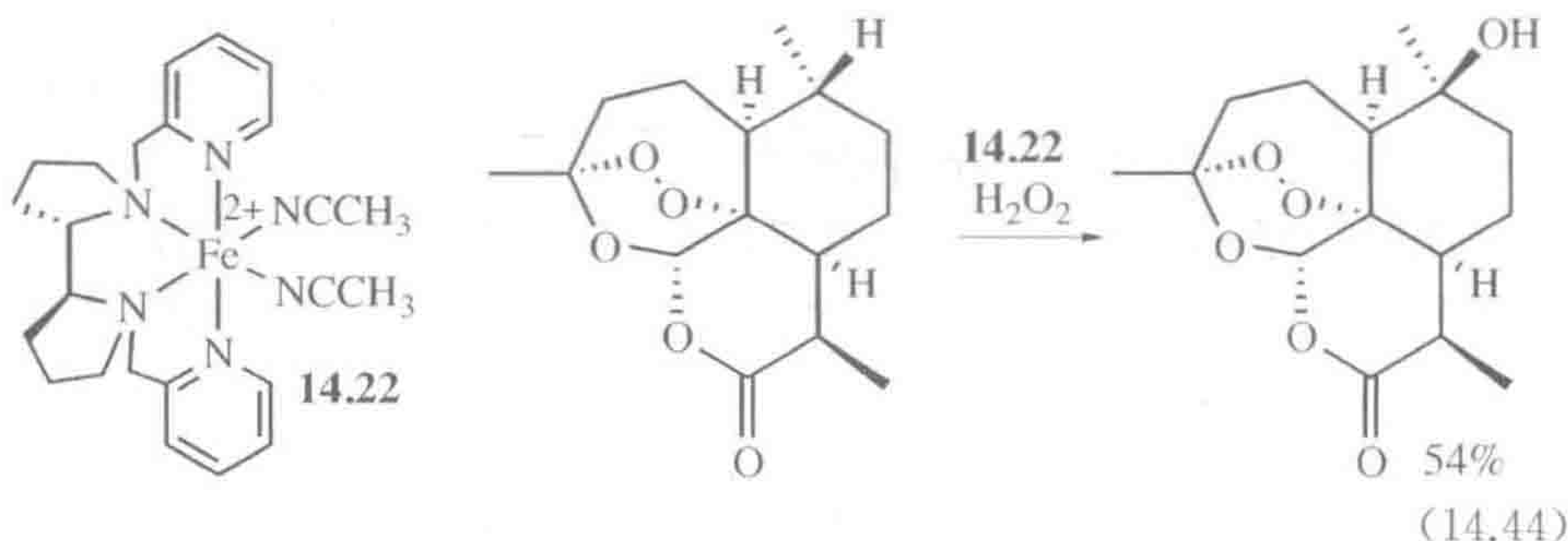
(14.42)



(14.43)

很多催化剂能催化 C—H 键的羟基化，但几乎没有催化剂被应用于高度官能团化的复杂有机化合物。White[59] 报道了铁催化剂 **14.22**，能使用温和、便宜的氧化剂 H_2O_2 作为最终氧原子的来源。这一特殊的例子，其极高的选择性应归因于一系列因素共同作用的结果。参与反应的 C—H 键其固有的活性比其他键更高，或者在空间上更容易被催化剂接近。通过与反应物中预先存在的官能团成键，催化剂也能被引导到特定的位置上，因而仅进攻其邻近的 C—H 键。式 14.44 显示了将该过程应用于中国抗疟疾药物青蒿素(artemisinin)的合成，青蒿素是从一种广泛分布的灌木黄花蒿(Artemisia annua)中提取的，以药草形式用于中国传统药物中已有上千年的历史。这一复杂的反应物有大量的 C—H 键和一个脆弱的过氧官能团，然而利用这一反应仍可以将其有效地转变为单一产物。这说明该催化剂对复杂分子也具有很高的选择性，但对于其他例子要达到能预测的选择性仍需要更多细致的研究。

405



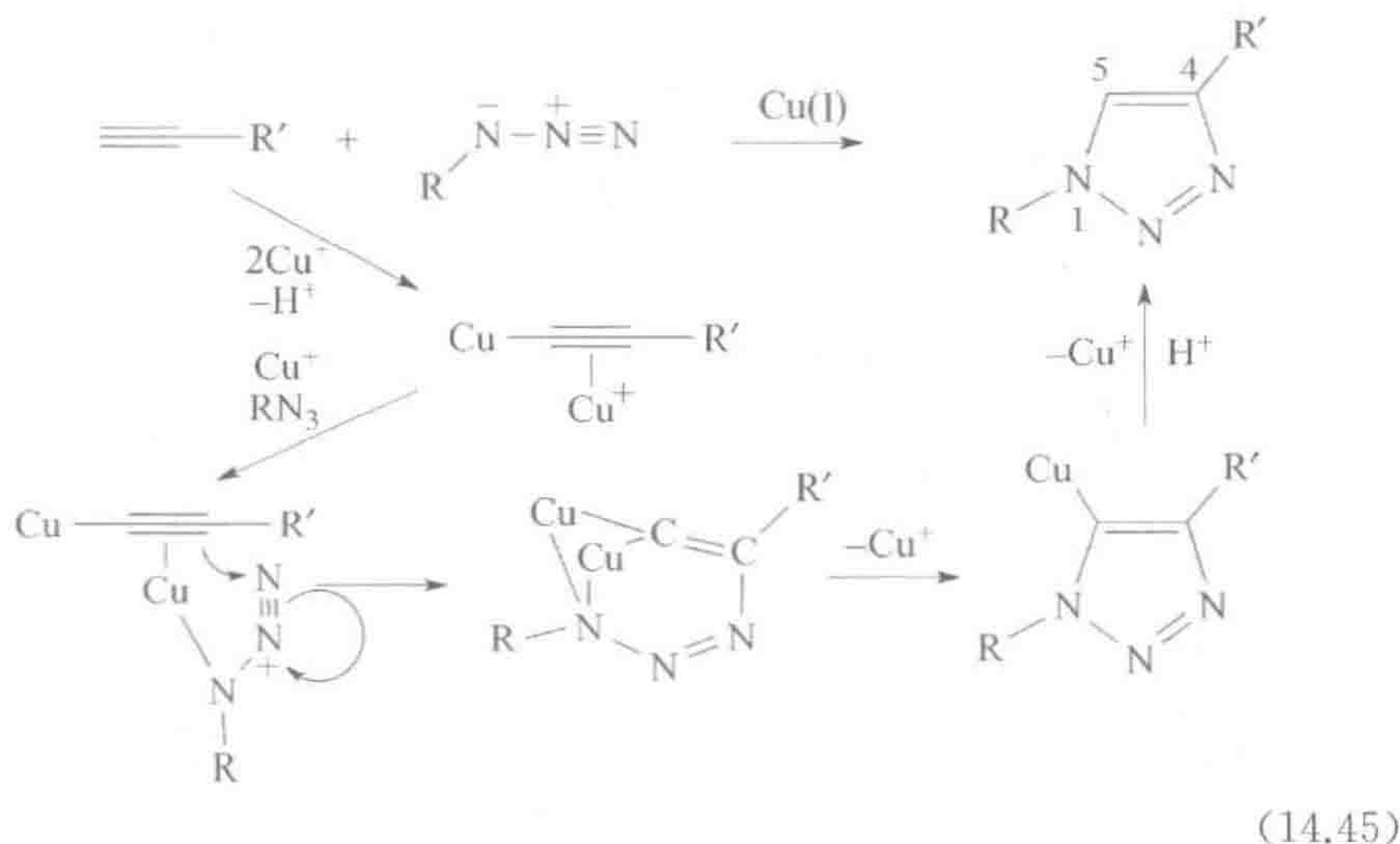
(14.44)

在氧化条件下使 R_1—H 和 R_2—H 发生交叉偶联反应得到 R_1—R_2 正吸引着越来越多研究者的兴趣。例如，芳香烃 ArH 能与烯烃 RCH ═CH_2 偶联得到 RCH ═CHAr，这是一种 Heck 反应类型的产物，但现在避免了用 ArBr 作为反应物，因此也避免了伴随该经典反应过程形成的废弃物[60]。

14.8　点击化学

很多时候我们需要利用一种可靠的方式将两分子碎片通过共价键结合在一起。Sharpless 强调了对快速、可靠且通用的反应——点击化学(click chemistry)——的需求，其可以在室温下达到高产率且具有高度的普适性。Cu(Ⅰ)催化的叠氮化合物与炔烃的区域选择性环加成反应已被证明在很多情

况下有用，包括将分子固定在材料表面、药物开发以及蛋白质化学领域。式 14.45 显示了利用 Cu(Ⅰ)的同位素标记推测的可能机理[61]。该过程中热环加成也可能发生，但反应很慢，并产生不希望的 1,4 - 与 1,5 - 三唑的区域异构混合物。



(14.45)

406

现在金属有机化学在有机合成方面的催化应用正在快速发展，我们期待许多新的反应或已知反应的新型组合在不久的将来出现。

- 金属有机反应已经完全改变了对有机合成进行计划和执行的方式。
- 绿色化学的理念将使人们在合成中更加重视催化过程。

参考文献

1. See A. J. Birch, *Notes Rec. Roy. Soc. London*, **47**, 277, 1993.
2. See M. E. Bowden and T. Benfey, *Robert Burns Woodward and the Art of Organic Synthesis*, Beckman Center for the History of Chemistry, Philadelphia, 1992.
3. C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, and C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.*, **353**, 1825, 2011.
4. P. Wyatt and S. Warren, *Organic Synthesis: Strategy and Control*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
5. C. Drahl, *Chem. Eng. News.*, May 17, 2010, p. 31.
6. J. Magano and J. R. Dunetz, *Chem. Rev.*, **111**, 2177, 2011.
7. D. G. Hulcoop and M. Lautens, *Org. Lett.*, **9**, 1761, 2007.
8. H. J. Zhang, J. Boonsombat, and A. Padwa, *Org. Lett.*, **9**, 279, 2007.
9. B. W. Zhao and X. Y. Lu, *Org. Lett.*, **8**, 5987, 2006.
10. A. Fayol, Y. Q. Fang, and M. Lautens, *Org. Lett.*, **8**, 4203, 2006.
11. S. S. Zalesskiy and V. P. Ananikov, *Organometallics*, **31**, 2302, 2012.

12. F. Littke and G. C. Fu, *Angew Chem Int Ed.*, **41**, 4176, 2002.
13. M. Trost, M. R. Machacek, and A. Aponick, *Acct. Chem. Res.*, **39**, 747, 2006.
14. C. P. Butts, E. Filali, G. C. Lloyd-Jones, P. -O. Norrby, D. A. Sale, and Y. Schramm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **131**, 9945, 2009.
15. S. T. Madrahimov and J. F. Hartwig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **134**, 8136, 2012.
16. S. E. Denmark and Z. Wang, *Org. Lett.*, **3**, 1073, 2001.
17. M. Butters, J. N. Harvey, J. Jover, A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, and P. M. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5156, 2010.
18. E.-I. Negishi, Z. Huang, G. Wang, S. Mohan, C. Wang, and H. Hattori, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1474, 2008.
19. J.-Y. Lee and G. C. Fu., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5616, 2003; L. Ackermann, A. R. Kapdi, and C. Schulzke, *Org. Lett.*, **12**, 2298, 2010.
20. B. M. Trost and K. Dogra, *Org. Lett.*, **9**, 861, 2007.

407

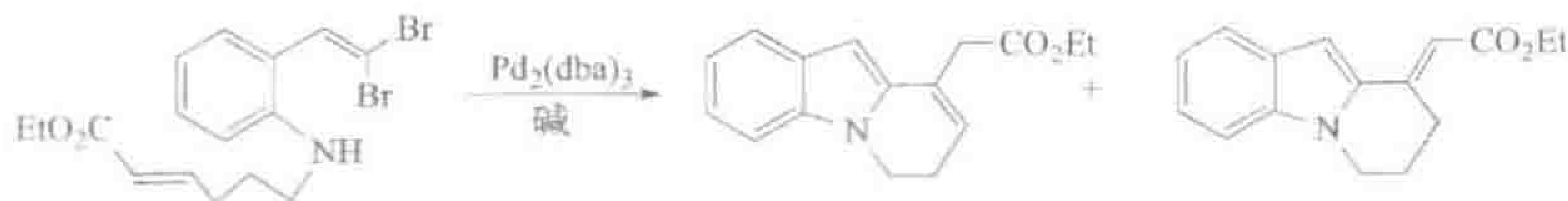
21. F. Y. Kwong, A. Klapars, and S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **8**, 459, 2002.
22. W. M. Czaplik, M. Mayer, and A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 607, 2009.
23. Z Jin, G. B. Hammond, and B. Xu, *Aldrichimica Acta*, **45**, 67, 2012.
24. Z. Q. Liu and J. D. Rainier, *Org. Lett.*, **8**, 459, 2006.
25. J. S. Clark, J. Conroy, and A. J. Blake, *Org. Lett.*, **8**, 2091, 2007.
26. C. S. Poulsen, R. Madsen, *Synthesis*, **2003**, 1; S. V. Maifeld and D. Lee, *Chem. Eur. J.*, **11**, 6118, 2005; S. T. Diver, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 671, 2007.
27. A. Seepersaud and Y. Al-Abed, *Org. Lett.*, **1**, 1463, 1999.
28. S. J. Meek, R. V. O'Brien, R. V. Llaveria, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, **471**, 461, 2011; P. Teo and R. H. Grubbs, *Organometallics*, **29**, 6045, 2010; L. E. Rosebrugh, M. B. Herbert, V. M. Marx, B. K. Keitz, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1276, 2013.
29. S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, and A. H. Hoveyda, *Nature*, **456**, 933, 2008.
30. M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, and L. Zhou, *Chem. Rev.*, **110**, 704, 2010.
31. Z. L. Song and R. P. Hsung, *Org. Lett.*, **9**, 2199, 2007.
32. E. Vedejs and M. Jure, *Angew Chem. Int. Ed.*, **44**, 3974, 2005.
33. T. Ohkuma, K. Tsutsumi, N. Utsumi, R. Noyori, and K. Murata, *Org. Lett.*, **9**, 255, 2007.
34. S. J. Roseblade and A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1402, 2007.
35. C. W. Cho and M. J. Krische, *Org. Lett.*, **8**, 3873, 2006.
36. J. R. Martinelli, D. M. M. Freckmann, and S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **8**, 4843, 2006.
37. Y. Tsuji and T. Fujihara, *J. Synth. Org. Chem. Jap.*, **69**, 1375, 2011.
38. J. W. Kramer, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *Org. Lett.*, **8**, 3709, 2006.
39. J. M. Rowley, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4948, 2007.
40. S. Ko, Y. Na, and S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 750, 2002.
41. Y. Pan and J. K. De Brabander, *Synlett*, **853**, 2006.

42. K. M. Brummond and D. Gao, *Org. Lett.*, **5**, 3491, 2003.
43. A. Sabitha, K. Sudhakar, N. M. Reddy, M. Rajkumar, and J. S. Yadav, *Tet. Lett.*, **46**, 6567, 2005.
44. A. N. Campbell and S. S. Stahl, *Acct. Chem. Res.*, **45**, 851, 2012.
45. Y. Deng, Andreas K. Å. Persson, and J. -E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.*, **18**, 11498, 2012.
46. E. M. Ferreira and B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9578, 2003.
47. S. R. Neufeldt; M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 936, 2012.
48. B. S. Lane and K. Burgess, *Chem. Rev.*, **103**, 2457, 2003.
49. Dyker ed., *Handbook of C=H Transformations*, Wiley-VCH, Weiheim, 2005.
50. T. Brückl, R. D. Baxter, Y Ishihara, and P. S. Baran, *Acct. Chem. Res.*, **45**, 826, 2012.
51. Y. Guari, A. Castellanos, S. Sabo-Etienne, and B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A*, **212**, 77, 2004.
52. J. Oxgaard, G. Bhalla, R. A. Periana, and W. A. Goddard, *Organometallics*, **25**, 1618, 2006.
53. F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1077, 2003.
54. J. M. Murphy, C. C. Tzschucke, and J. F. Hartwig, *Org. Lett.*, **9**, 757, 2007.
55. J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. B. Fan, C. E. Webster, and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2538, 2005.
56. T. W. Lyons and M. S. Sanford, *Chem. Rev.*, **110**, 1147, 2010.
57. D. C. Powers and T. Ritter, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 840, 2012.
58. R. T. Gephart, D. L. Huang, M. J. B. Aguila, G. Schmidt, A. Shahu, and T. H. Warren, *Angew. Chem. -Int. Ed.*, **51**, 6488, 2012.
59. M. S. Chen and M. C. White, *Science*, **327**, 566, 2010, and **335**, 807, 2012.
60. C. S. Yeung and V. M. Dong, *Chem. Rev.*, **111**, 1215, 2011.
61. B. T. Worrell, J. A. Malik, and V. V. Fokin, *Science*, **340**, 457, 2013.

408

思 考 题

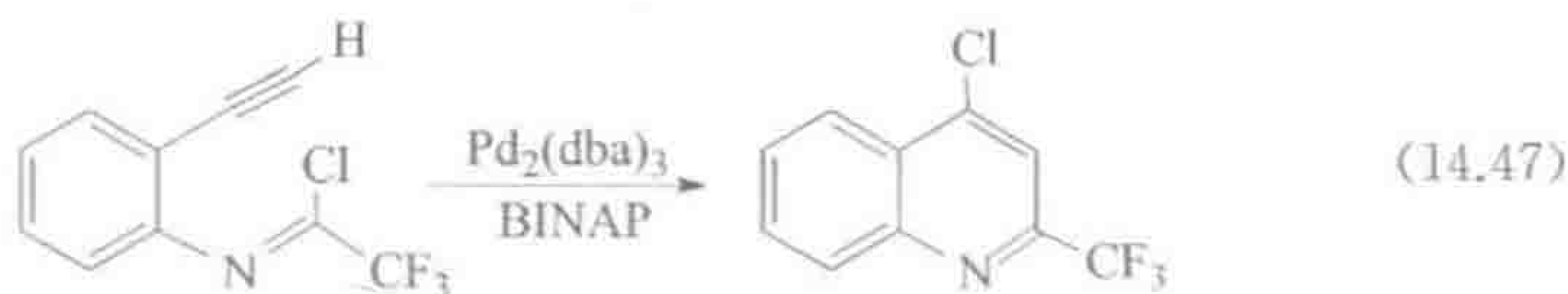
14.1 式 14.46 所示反应包含了一系列钯催化步骤。请通过识别各反应步骤来说明反应发生的路径，并解释为什么会有两种产物生成。



(14.46)

14.2 请为式 14.37 所示的 Murai 反应提出一个可能的机理，需要完整表示出所有的中间体。

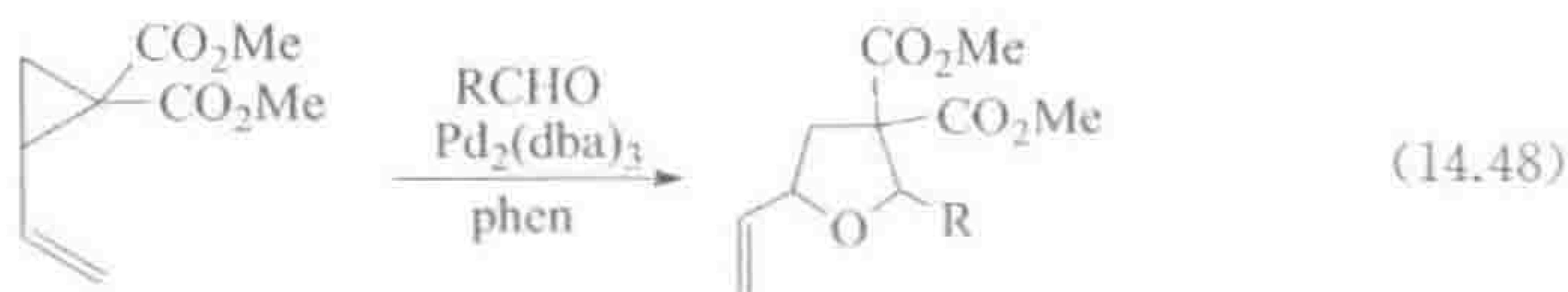
14.3 请为式 14.47 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**, 2657, 2008)



(14.47)

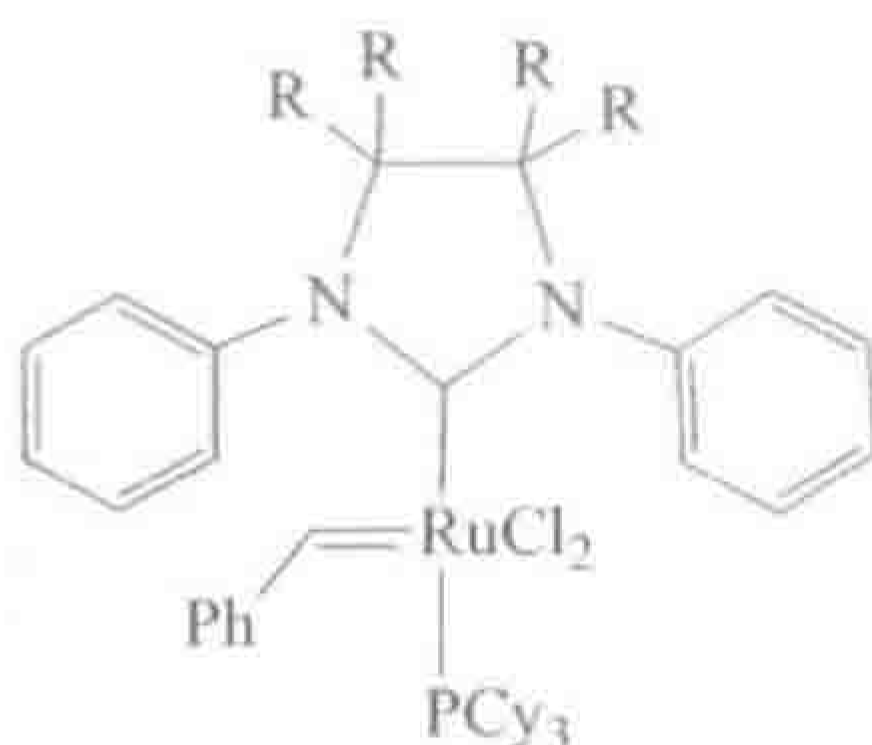
409

14.4 请为式 14.48 所示的转化反应提出一个机理，并说明反应中的区域化学。(*Org. Lett.* **10**, 2541, 2008)

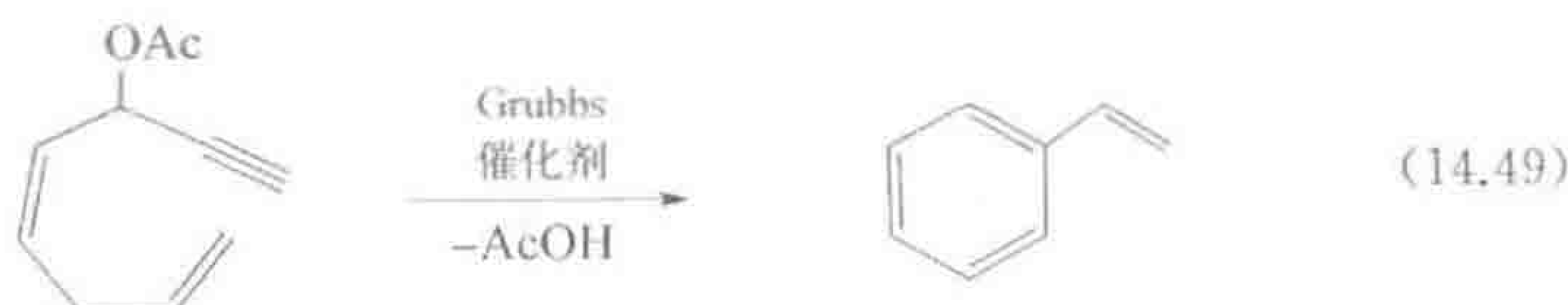


(14.48)

14.5 当 R=H 时，如下所示 Grubbs 催化剂倾向于通过一个标准的金属有机反应发生分解，但 R=Me 时却是稳定的。这是什么反应？为什么取代基变化会影响反应的结果？(*Org. Lett.* **10**, 2693, 2008)

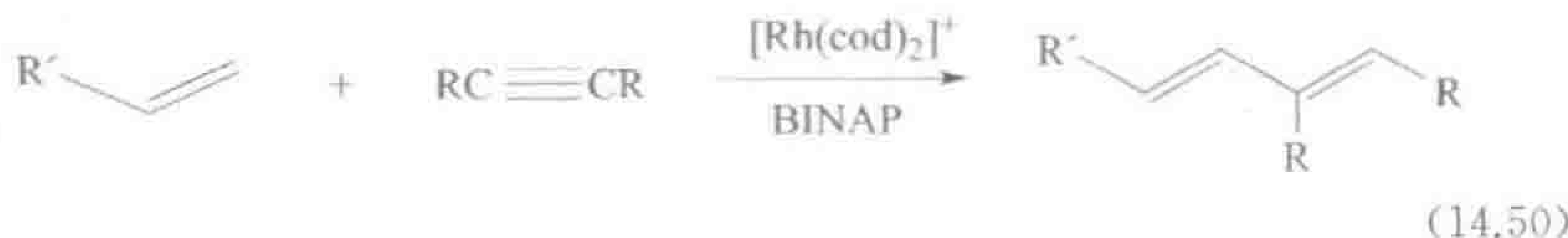


14.6 请为式 14.49 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**, 2777, 2008)



(14.49)

14.7 请为式 14.50 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**, 2829, 2008)

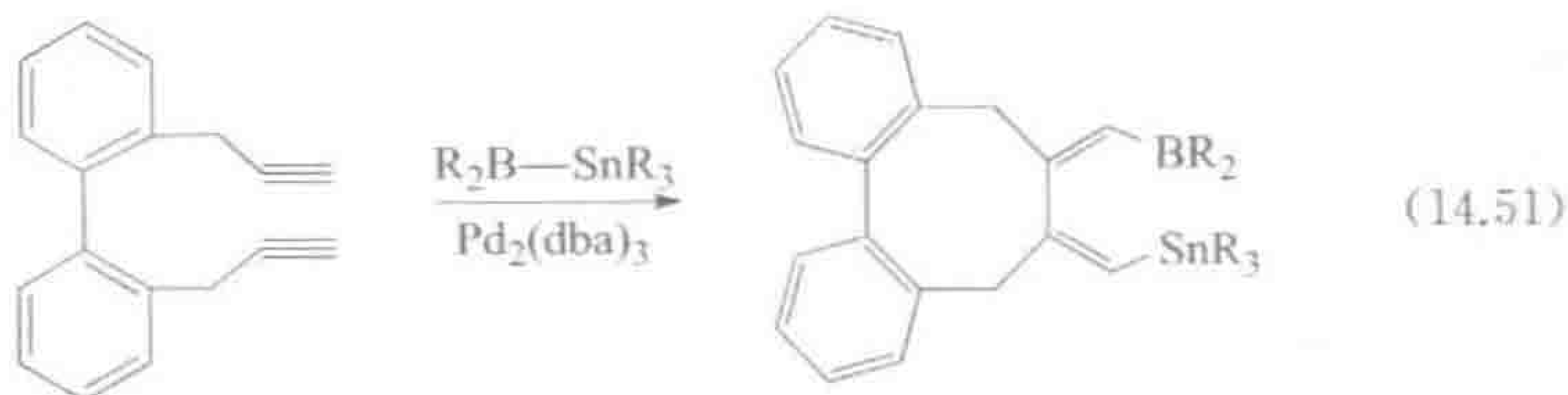


(14.50)

14.8 PhCHO 与 $RhCl(PPh_3)_3$ 发生化学计量的脱羰基反应，生成 PhH 与 $RhCl(CO)(PPh_3)_3$。请提出该转化反应的机理，并说明为什么不是催化反应。使用配合物 $RhCl(dppe)_2$ 时，却能在 120℃发生催化脱羰基反应，为什么 dppe 配合物允许发生催化反应（dppe=$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$）？

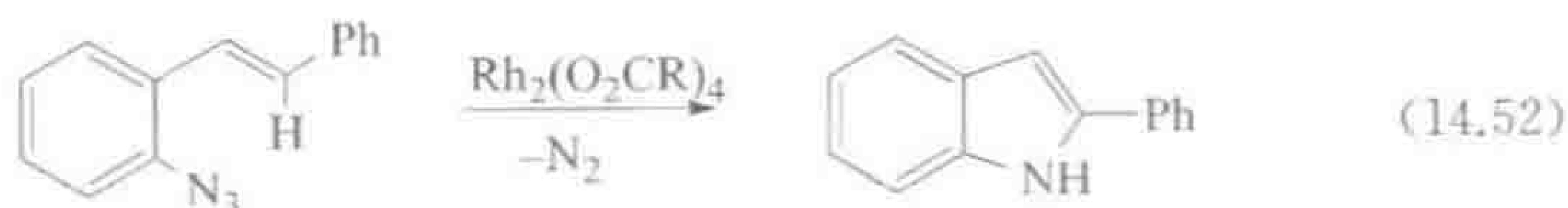
410

14.9 请为式 14.51 所示的转化反应提出一个机理，说明反应的立体化学。你怎样通过实验验证这一机理？(*Org. Lett.* **10**, 3351, 2008)



(14.51)

14.10 请为式 14.52 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**, 3367, 2008)



(14.52)

第 15 章
顺磁性和高氧化态配合物

本章之前主要讨论了反磁性的配合物，因为这些配合物最容易研究，并且已知的数量也最大。随着对非贵金属以及生物领域所涉及金属(第 16 章)的兴趣日益增长，顺磁性变得更为常见。以第一过渡系为主的金属所具有的顺磁性反映出这些金属倾向于发生单电子氧化还原反应得到奇数 d^n 构型，它们较低的配位场分裂能甚至能使偶数 d^n 构型的金属也形成高自旋顺磁性配合物。大部分该类型配合物不再具有 18e 的“闭壳层”构型，而是属于“开壳层”类型，至少有一个轨道是半充满的。f 区金属(15.4 节)也经常呈顺磁性，主要是因为位于较低能级的 f 轨道被部分占据且不能被配位场所裂分，导致对于任意特定金属和氧化态的组合都不存在其他可供选择的自旋态。

在前文的讨论中也主要涉及了低氧化态的金属，因为它们容易与软的 π-电子受体(CO、C_2H_4 等)这类金属有机化学最典型的配体键合。如果我们回避使用这些配体，只选择烷基、芳基、H 以及 Cp，那么得到的配合物将具有高氧化态。我们将在 15.2 节讨论多烷基配合物如 WMe_6，在 15.4 节讨论环戊二烯基配合物如 Cp^*ReMe_4。最后，在多氢化物如$[ReH_9]^{2-}$ 中，我们将看到最小的氢配体获得最高配位数的配合物(15.3 节)；像多烷基配合物一样，这些多氢化物也经常具有 d^0 构型且呈反磁性。

任何过渡金属其可能达到的最高氧化态等于它的族数 N，因为仅有 N 个价电子可以被电离或用于形成共价键。所得 d^0 构型配合物通常具有反磁性。第 7 族的 Re 和第 8 族的 Os 是最后能达到其理论最高氧化态的元素(如 ReF_7 和 OsO_4)；Ir 和 Pt 只能分别在 IrO_4[1] 达到 M(Ⅷ)，在 PtF_6 中达到 M(Ⅵ)；金在$[AuF_6]^-$中达到它的最高氧化态 Au(Ⅴ)。因此并不奇怪，大部分氧化态大于 4 的金属有机化合物主要是 Ta、W、Re、Os 和 Ir 的配合物。前过渡金属容易获得 d^0 构型(如 Ti(Ⅳ)、Ta(Ⅴ))，但 d^0 构型的高氧化态后过渡金属则很罕见，如果确实能得到，那么将是更强的氧化剂。正如对低价过渡金属有机化合物的研究发展了有机化合物选择性还原的方法，可以预见对高氧化态金属的研究将得到更好的氧化方法。第三过渡系金属的较高氧化态普遍更为稳定(2.7 节)，对于金属有机化合物而言也是如此。

从 2.2 节可知，低价、反磁性的配合物最可能遵循 18e 规则。本章中，我们将发现许多价电子数小于 18e 的稳定配合物，多烷基配合物尤其如此，并且其中一些具有顺磁性。首先是因为烷基配体需要占据金属很大的配位空间来换

取对金属电子数的中等贡献。其次,金属的高 δ^+ 性质使得其电子被正电荷紧密缔合从而导致共价半径收缩,但由于配体的 δ^- 性质使得其共价半径增大,这只是造成 M—L 键长略微缩短。配体体积的增大以及金属体积的减小使得金属在高氧化态时更难以与给定数量的配体键合。这类物种如 $MeReO_3$ 的低表观价电子数可以通过配体(O、Cl、NR 等)孤对电子的贡献而有所增加。在 d^0 和高氧化态的配合物中,金属与烷基 C—H 键的抓氢作用并不普遍,因为这种作用通常需要来自金属的反馈(3.4 节)。这意味着这些物种的价电子数经常是模棱两可的。高氧化态的环戊二烯基配合物更可能是常规的 18e 物种,因为与烷基相比,相对于所占据的配位空间 Cp 贡献了更多的电子。多氢化物几乎总是具有 18e 构型,这也是我们对于这种又小、键合又牢固的配体所预期的。

413

典型地,金属有机化合物的氧化将导致配合物分解,但在越来越多的例子中得到了有用的高氧化态产物。配体必须抗氧化分解,以便在反应中保持不变;在某些例子中,是配体而不是金属发生了可逆的氧化反应[2]。这类配体被认为具有氧化还原活性或者说是非纯粹的。氧化反应既可以利用电化学方式进行,也可以采用化学氧化剂进行,但需要谨慎选择合适的氧化剂[3]。

15.1 磁性与自旋态

反磁性物质在梯度磁场中受到弱的排斥而顺磁性物质受到吸引。根据有无梯度磁场时样品重量的变化情况或者通过 NMR 方法(Evans 法,第 10 章参考文献[3])可以测定配合物的磁矩。磁矩大小与中心金属未成对电子数有关。专业书籍[4]中列举了许多可能影响结果解释的复杂因素,如金属簇合物中的自旋偶合以及第三过渡系金属(5*d*)的轨道贡献。表 15.1 中展示了不考虑这些复杂因素时的情形,根据所测得的以玻尔磁子为单位的磁矩可以得出未成对电子数。自旋量子数 *S* 往往指出了该数值的大小,*S* 仅简单的是未成对电子数的一半。表中也显示了相应的多重态(单线态、双线态、三线态等)。

表 15.1 磁性讨论相关的术语

自旋量子数,*S*	未成对电子数	多重态	磁矩(玻尔磁子)①
0	0	单线态	0
1/2	1	双线态	1.73
1	2	三线态	2.83
3/2	3	四线态	3.87
2	4	五线态	4.90
5/2	5	六线态	5.92

① 理想值——磁矩也受轨道贡献以及金属簇合物中磁偶合的影响,本表中忽略这些因素。

414

单核配合物可能的 S 值取决于其 d^n 构型。d^0 和 d^{10} 构型的金属呈反磁性($S=0$)，没有未成对电子。与之相比，d^1 和 d^9 构型的金属具有1个未成对电子(↑，$S=1/2$)，一定是顺磁性的。d^3、d^5 和 d^7 这些奇电子构型的金属也一定是顺磁性的，但取决于自旋配对的情况可能具有不同的自旋态，如(↑↑↑，$S=3/2$)或(↑↑↓，$S=1/2$)。偶数 d^2、d^4、d^6 和 d^8 构型的金属取决于自旋配对的情况可能具有反磁性或顺磁性，如对于 d^2 存在(↑↑，$S=1$)或(↑↓，$S=0$)。

15.1.1　自旋态

自旋态是具有不同能量、结构和反应性的异构形式。配合物通常以其最稳定的状态存在，但具体自旋态由几何构型、配体组以及相应的 d 轨道裂分情况决定。当电子占据轨道时，取决于电子是如何在轨道中进行分配的，可能存在不同的自旋态。在第1章中讨论了理想的三个 d_π 轨道在下、两个 d_σ 轨道在上的正八面体场分裂模式，该分裂模式导致了图1.2所示高自旋/低自旋这两种不同的自旋态，本章中我们将处理更为实际的低对称性金属有机化合物的轨道分裂模式[5]。

如 Poli 和 Harvey[6] 所讨论的，基于离子模型可以从配位数出发建立一个简单的模型，这里对于配合物$[MX_aL_b]^{c+}$，其配位数 m 如式15.1所定义。在金属的九个价电子层轨道中，有 m 个轨道用于 M—L σ^* 组，图15.1(a)。在这 m 个轨道中，其中四个轨道为一个 s 轨道和三个 p 轨道，因此$(m-4)$个轨道为用于 M—L σ^* 组的 d 轨道。对于正八面体的情况，则有$(6-4)$或者说两个 d 轨道，而这与我们所熟悉的"三下二上"的八面体晶体场模型中存在2个 d_σ 轨道相一致。我们通常不需要再考虑这$(m-4)$个轨道，因为在金属有机化合物中电子极少进入 M—L σ^* 反键轨道，尽管 Werner 配合物由于普遍具有较低的 Δ 值，这种情况很常见。在图15.1(a)中虚框部分，有$(9-m)$个 d 轨道，为非键轨道或者涉及 π-反馈键。对于八面体的情况，则有$(9-6)$或者3个轨道，对应于我们所熟悉的 d_π 轨道组。在这些轨道的下方，则是 m 个 M—L σ-成键轨道。配合物的价电子数为$(2m+n)$；对于熟悉的 d^6 八面体结构，价电子数则为$(2\times6+6)$或者说18个电子。

416

$$\mathrm{CN}=m=a+b \tag{15.1}$$

$$\text{M—L 反键 } d \text{ 轨道数}=(m-4) \tag{15.2}$$

$$\text{M—L 非键 } d \text{ 轨道数}=(9-m) \tag{15.3}$$

为找出 d^n 构型的其他可能自旋态，我们可以寻找不同的排布方式将 n 个电子填充到$(9-m)$个轨道中。以 d^2 构型为例，典型的配位数为6和7。图15.1(b)和图15.1(c)中的例子显示了 L_2X 型 Cp 配体是如何贡献三个配位数

的。配体组很小的变化足以导致 d 轨道能量的改变，从而使得不同的自旋态具有不同的磁性。如果两种自旋态之间的能量足够接近，甚至在两者间会存在自旋平衡，如[$(C_5H_4Me)NbCl_2(PEt_3)_2$]的 $S=0$ 和 1 自旋态，但这种情况非常罕见。

415

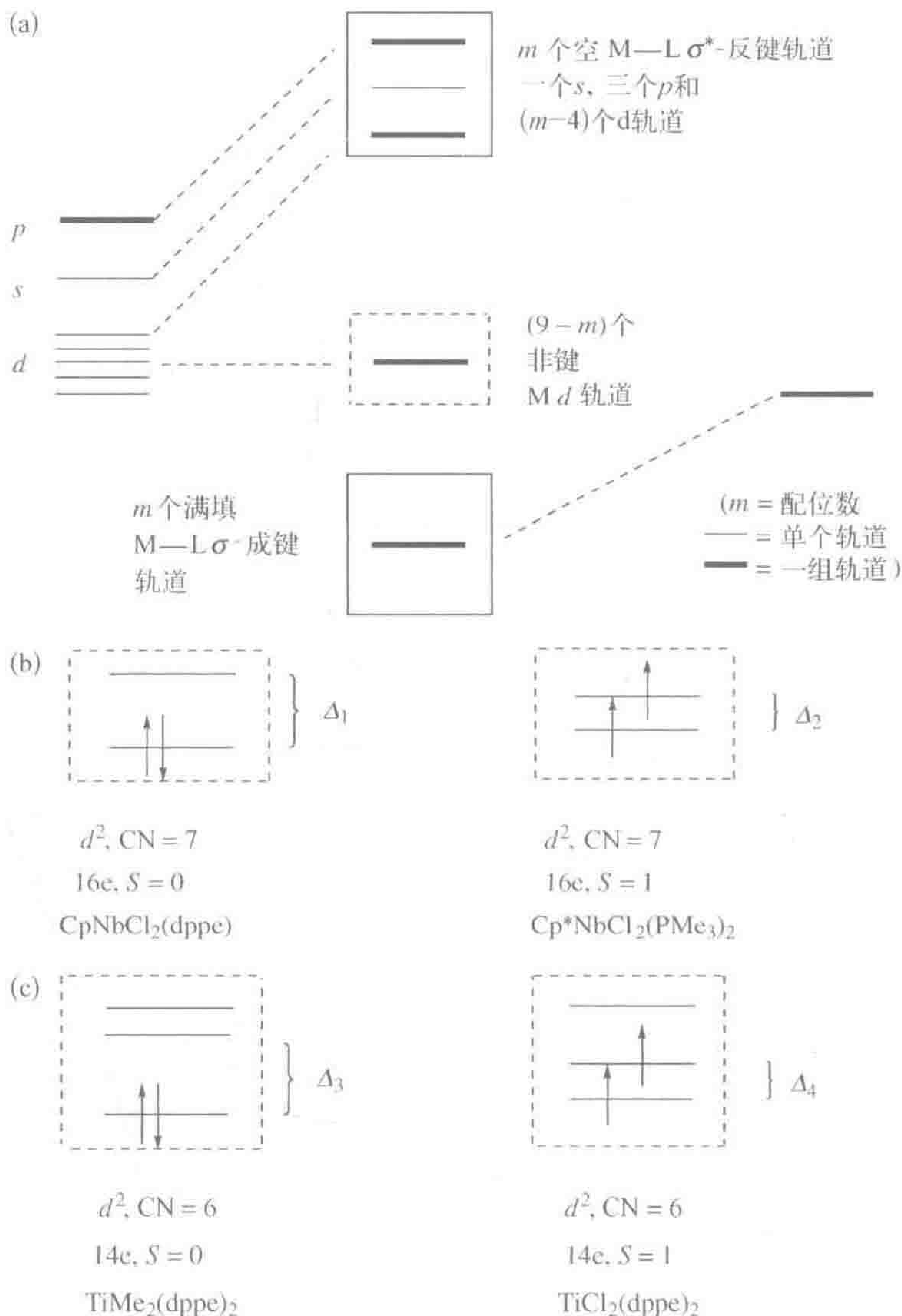


图 15.1　用于讨论开壳层金属有机化合物的模型($dppe=Ph_2CH_2CH_2PPh_2$)。(a) 非成键轨道数(虚框)取决于配位数 m。用于填充这些轨道的电子数 n 取决于 d^n 构型。(b, c) 对于如图所示六配位和七配位的物种，存在两种可能的自旋态 $S=0$ 及 $S=1$。粗实线代表一组轨道

自旋态的相对能量由电子成对能和 HOMO－LUMO 轨道分裂能 Δ 的相对大小决定。大的电子成对能(Pairing Energy, PE)有利于形成 $S=1$ 自旋

态,因为电子间强的排斥作用使得两个电子难以在同一轨道中自旋配对。而大的分裂能Δ有利于形成 $S=0$ 自旋态,因为这时电子的激发需要更高的能量,使得 $S=0$ 自旋态难以转化成 $S=1$ 自旋态。在图15.1(b)和图15.1(c)中,Δ_1大于Δ_2,而Δ_3大于Δ_4,正如讨论所预期的。

Δ值的大小由几何构型、配体以及金属决定。因此随着自旋态的变化几何构型经常发生或大或小的改变。变化较大的情况是,对于 d^8 16e $NiX_2(PR_3)_2$,$S=0$ 的配合物具有平面正方形构型,而 $S=1$ 的配合物具有四面体结构。当金属从3d的Ni移至4d的Pd和5d的Pt时,Δ值通常增大,因此较重金属的类似配合物 $PdX_2(PR_3)_2$ 和 $PtX_2(PR_3)_2$ 总是具有 $S=0$ 的平面正方形构型。

根据图1.9和图1.10所示机理,如果不同的轨道受到不同的影响,任何形式的π-键作用均显著影响Δ值的大小。例如,在[$Cp^*Mo(PMe_3)_2(PPh_2)$]中(图15.2),膦配体上的一对π-孤对电子使得这个六配位体系的三个非键d轨道中的一个能量升高,结果导致该d^4物种具有反磁性的$S=0$自旋态。如果配体具有两对π-键孤对电子,如[$Cp^*Mo(PMe_3)_2Cl$]中的Cl配体,这时π-键作用将影响两个d轨道使其能量升高,导致具有$S=1$自旋态。

417

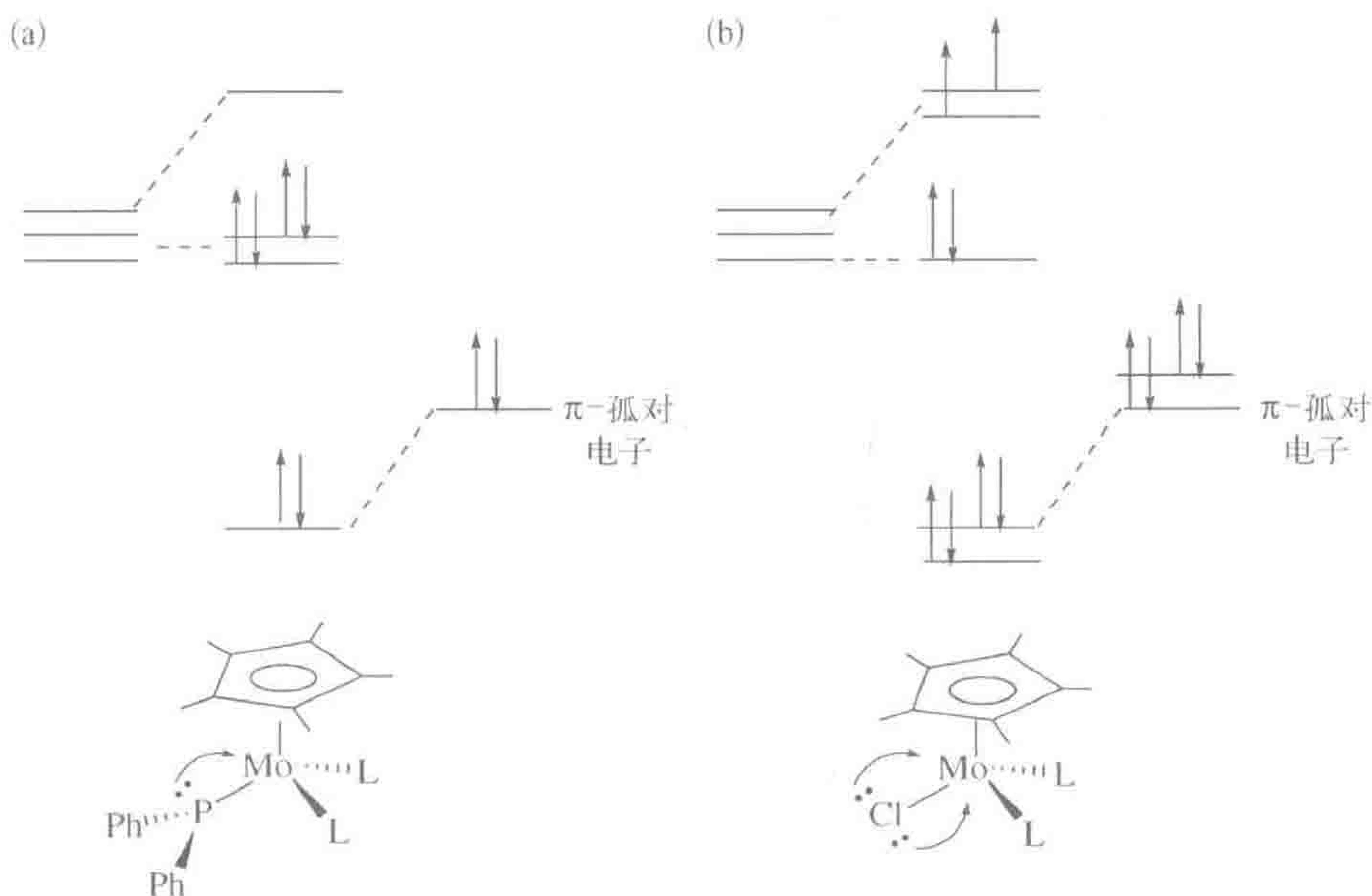


图15.2　(a) PPh_2的一对π-孤对电子使得d轨道发生分裂,4个d电子优先占据能量较低的2个轨道,得到$S=0$自旋态。(b) Cl的两对π-孤对电子使得d轨道发生分裂,4个d电子优先占据所示能量较低的三个轨道,得到$S=1$自旋态。根据Hund规则,两个未成对电子自旋平行

15.1.2　自旋态变化对动力学和热力学的影响

经常性的,一个自旋态反应活性高,而另一个却并非如此。当存在不同的

自旋态时，在反应中可能发生自旋态的改变[7]。在某个自旋态的分子可以经自旋态改变而转化成更具反应性的形式，只要后者在能量上足够接近它；自旋态改变所耗费的能量仅仅使反应能垒增加。图 15.3(a)就列举了这样一种情况，对于 **A** 生成 **B** 的反应，其基态具有高反应能垒，而激发态具有低反应能垒。如果自旋态改变非常快，体系将沿着 **A**→1→2→3→**B** 的路径进行。如果自旋态在反应中不能足够快地改变，那么反应将沿着 **A**→**A***→2→**B***→**B** 的路径进行(**A*** 和 **B*** 表示反应物和产物的激发自旋态)。在上述两种情况中，反应都比需要经过反应点 4 的要快，即没有不同自旋态的情形(常见于传统低氧化态金属有机化合物的化学)。这意味着具有不同自旋态的金属有机物种在动力学上比典型的 18e 配合物更易变。

418

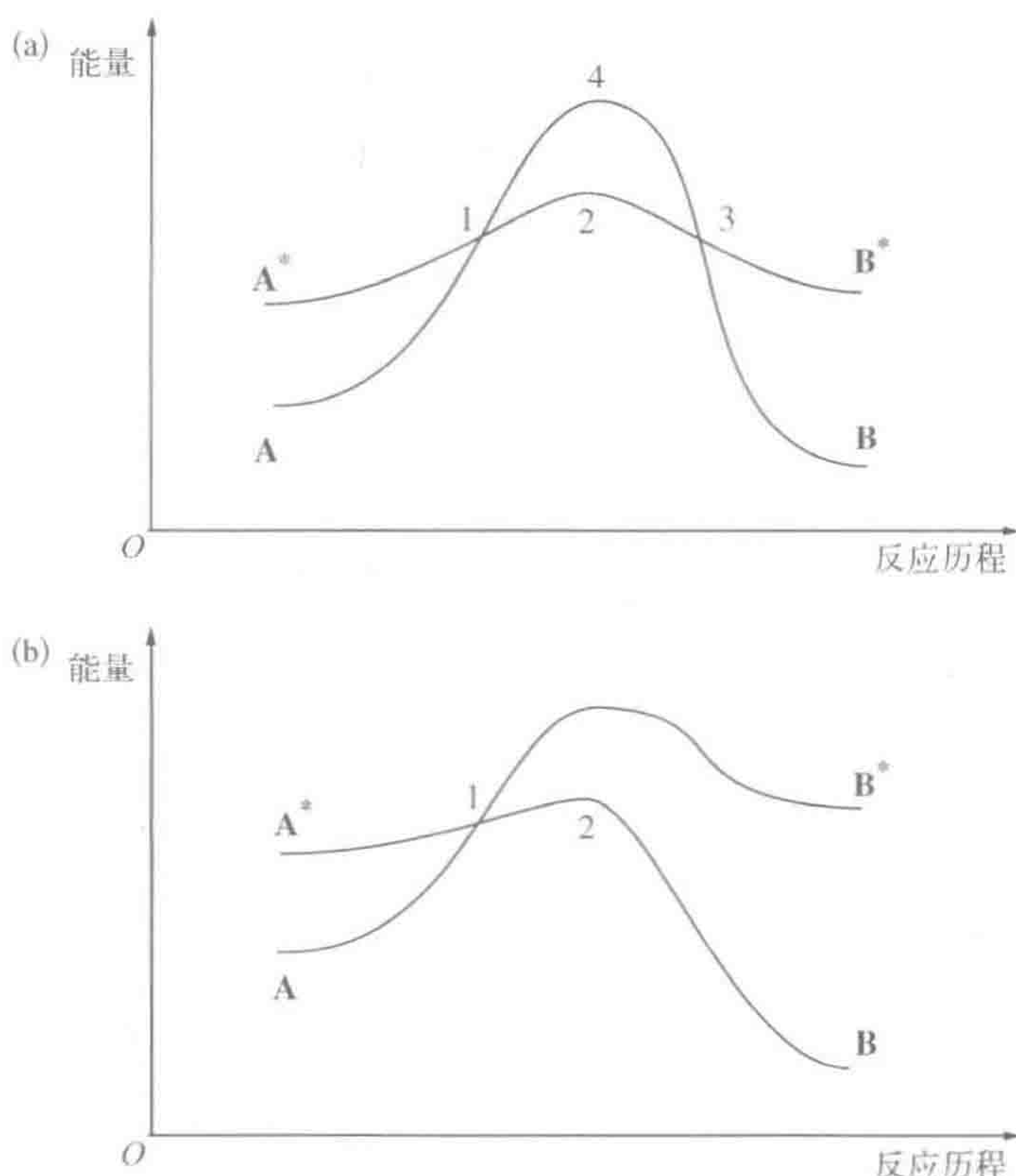


图 15.3　具有不同自旋态物种的反应性模式。(a) 如果存在具有更低净反应能垒、更活泼的激发自旋态，反应的动力学将发生改变。(b) 如果产物的自旋态与反应物的不同，反应的热力学将受到影响。在这种情况下，反应在起始自旋态是不利的，而转为另一自旋态时则变得有利。图中 * 代表每种情况的激发(较不稳定)自旋态

具有不同自旋态的体系，在反应中可能发生自旋态的改变[7]。如图 15.3(b)所示，这将对反应的热力学产生影响。假设由反应物自旋态 **A** 生成产物的激发自旋态 **B***，这甚至是一个吸热的、难以进行的反应过程。如果这一历程与

其他自旋态的历程相交，将发生历程转向得到 **B** 而不是 **B***。反应路径则成为 **A**→1→2→**B**，且由于存在不同的自旋态，使得反应仅在热力学上有利。

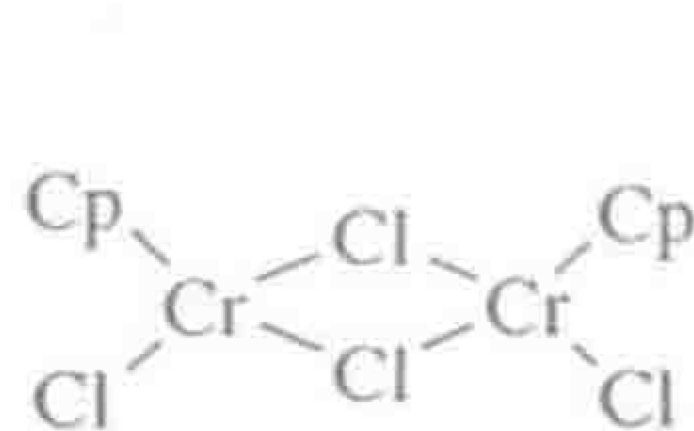
419

如果失去配体的配位不饱和产物通过该机理得以稳定，则 M—L 键强度将低于不存在这种稳定作用时的情形，因为键强度定义为 $L_nM—L$ 与基态 L_nM+L 之间的能量差。确实，对于一系列存在这种自旋态改变的配合物[8]，所报道的 M—CO 键能均特别低，仅为 10～15 cal/mol①。

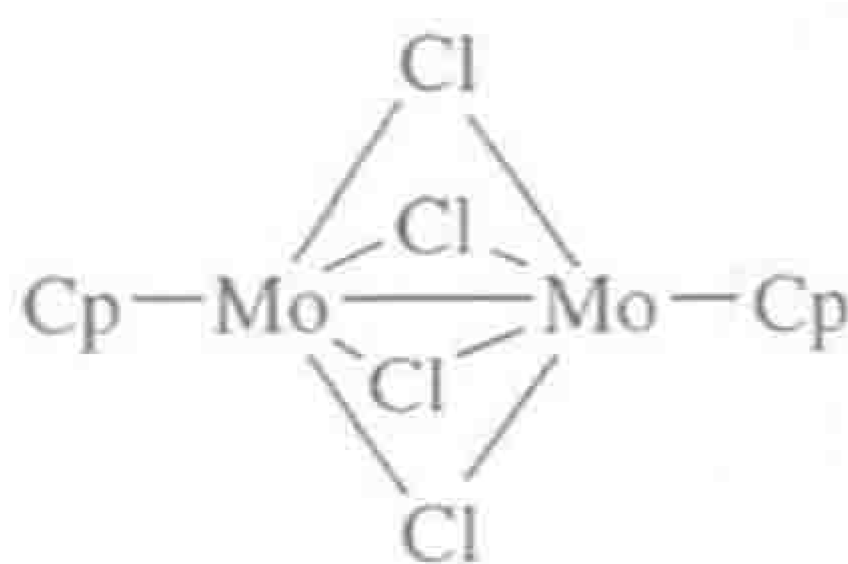
Harvey 等[7]报道了一些反应速率受自旋态控制的例子。例如，H_2 对 Schrock 配合物[W{N($CH_2CH_2NSiMe_3$)$_3$}H]的缓慢加成，由于反应物三线态难以转向为产物单线态，使之成为一个具有高能垒的"自旋受阻"过程。与之相反，CO 对 Theopold 配合物[TpCo(CO)]的加成很快，这是因为三线态和单线态在反应初期发生交叉，从而反应具有低能量。

15.1.3　3*d* 与 4*d* 和 5*d* 金属

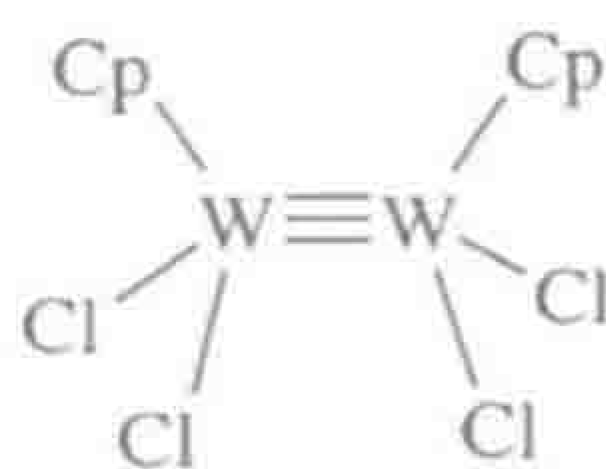
第一过渡系(3*d*)金属最有可能具有少于 18e 的顺磁性结构。之后的金属其类似物经常采取与之不同的 18e 结构。例如，在一系列 $CpMCl_2$ 配合物中(M=Cr、Mo 和 W)，**15.1** 没有 M—M 键，每个 Cr 是 15e，$S=3/2$。与之相比，Mo 和 W 的类似物 **15.2** 和 **15.3** 均为 18e，$S=0$，具有 M—M 键。类似地，3*d* 金属的配合物其配位数也较低。例如，**15.1** 与 dppe 反应得到 $S=3/2$、15e 的 **15.4**，结构中 dppe 以单齿键合；但 **15.2** 与 dppe 反应得到 $S=1/2$、17e 的 **15.5**。



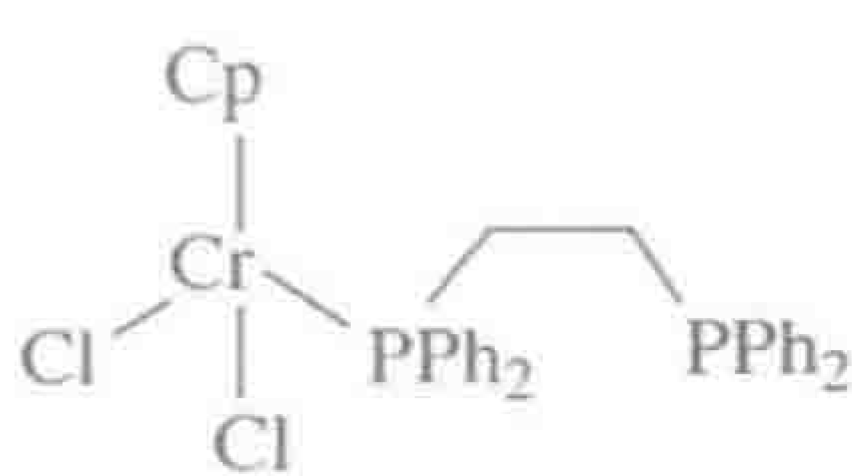
15.1



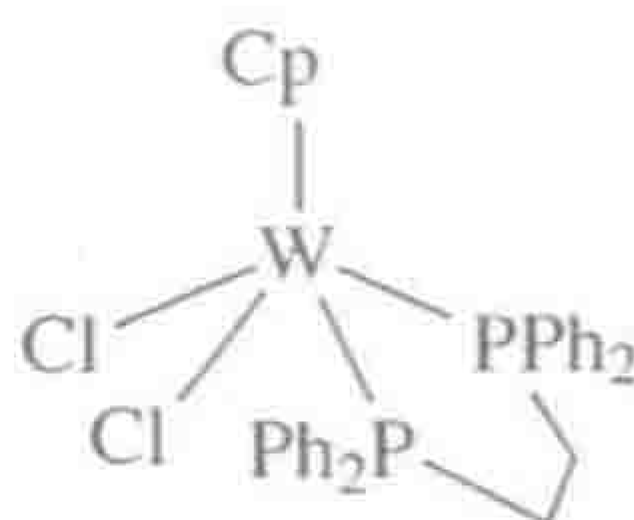
15.2



15.3



15.4



15.5

15.1.4　NMR 谱

一些顺磁性的配合物能得到可以解析的 ^1H NMR 谱图，但信号会出现在

① 译者注：原著有误，这里应为 kcal/mol。

420

−400～400 ppm，比常规反磁性配合物的信号区间要宽得多，此外谱图的归属也更为困难[9]。

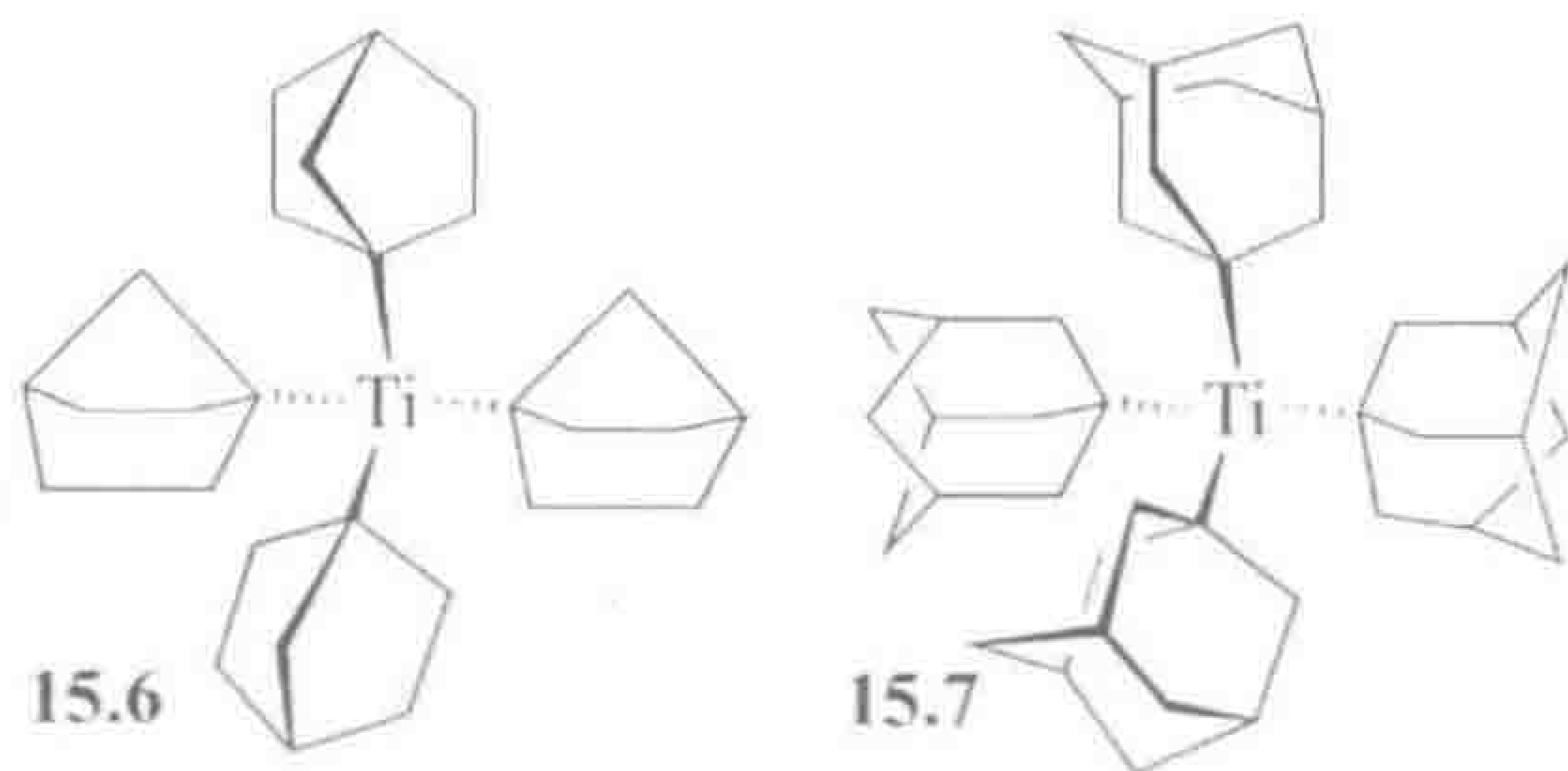
15.2 多烷基化物和多氢化物

15.2.1 第4族

均配型 $TiMe_4$（均配型指仅含有一种配体）的亮黄色晶体在0℃以上分解形成甲烷，然而与硬配体如 NMe_3、tmeda 或 PMe_3 形成的加合物的热稳定性要更高一些。Ti(Ⅳ)烷基化物类似于格氏试剂的反应性说明其烷基是 δ^- 碳，与 C(2.5)和 Ti(1.5)之间的电负性差异一致。周期表中从 Ti 处向右、向下到重金属 Pt，电负性从1.5增大到约2.2，相应 M—C 键的极性降低。这导致较后面金属的烷基化物中金属的正电性降低，烷基的负电性降低。

$Ti(CH_2Ph)_4$ 的 Ti—C_α—C_β 键角仅为84°～86°，说明芳环的 C_β 与金属之间存在相互作用。软配体 CO 不能与 d^0 $Ti(CH_2Ph)_4$（**15.6**）形成稳定的羰基配合物，尽管在得到最终产物 $Ti(COCH_2Ph)_2(CH_2Ph)_2$ 的路径中假设了 CO 配合物的形成。与这些烷基化物的低热稳定性和对空气、酸的高敏感性成对比，大位阻烷基化物如 **15.7**，由于烷基配体对金属的空间保护，具有非同寻常的稳定性。**15.7** 甚至足够稳定到能在234℃时熔解。Zr 和 Hf 的烷基化物研究得较少，但它们的性质与 Ti 的类似物非常相似。

421



15.2.2 第5族

尽管钒具有稳定的氧化态(Ⅴ)，迄今为止所发现的烷基化物只有深色的顺磁性 d^1 VR_4 物种，如墨绿色的苄基配合物。钒的1-降冰片烯基配合物最稳定，在100℃时仅缓慢分解。第三过渡系的钽能形成稳定的烷基化物，如 $TaMe_5$，其可以与 dmpe 形成加合物。$TaMe_5$ 具有三角双锥结构，但尝试合成更大烷基的 TaR_5 配合物时，总是会发生 α-消除反应得到卡宾。在周期表中越向右，第一、第二、第三过渡系金属之间的差别越显著。比如，第一、甚至第

二过渡系的金属越向右越难获得 d^0 构型的烷基化物，该特点首先出现在第 5 族金属中，在第 6、7 族金属中占主导地位。

15.2.3 第 6 族

深红色 Cr(Ⅳ)烷基化物[$Cr(CH_2SiMe_3)_4$]是已知存在的，但 Cr(Ⅲ)是常见的氧化态，如 Li_3[$CrPh_6$]。WMe_6 是第 6 族金属中第一个具有该族最高允许氧化态的均配型烷基化物。该配合物在室温发生爆炸性分解，但也能按照式 15.4 和式 15.5 发生反应。



$$WMe_6 \xrightarrow{O_2} W(OMe)_6 \tag{15.4}$$

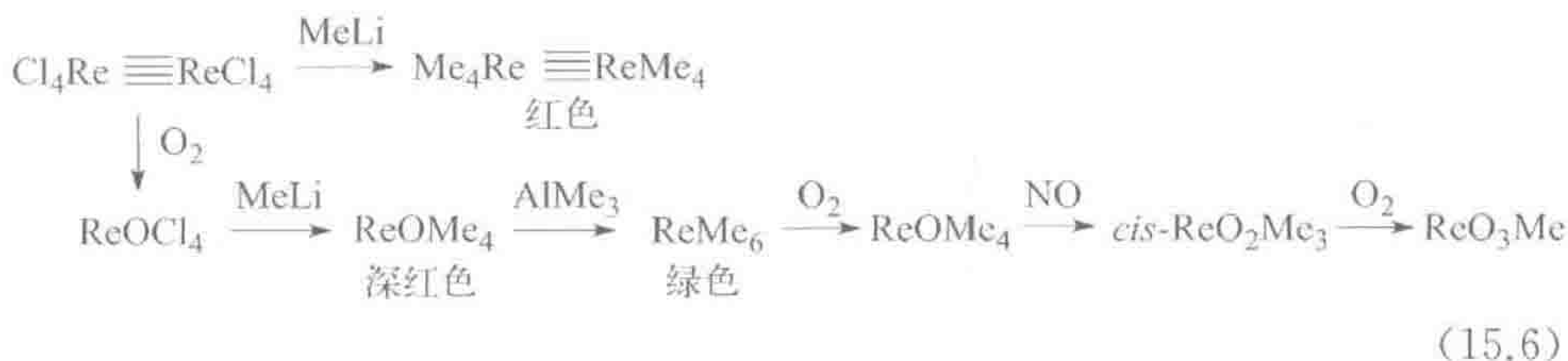


$$WMe_6 \xrightarrow{CO} W(CO)_6 + Me_2CO \tag{15.5}$$

15.2.4 第 7 族

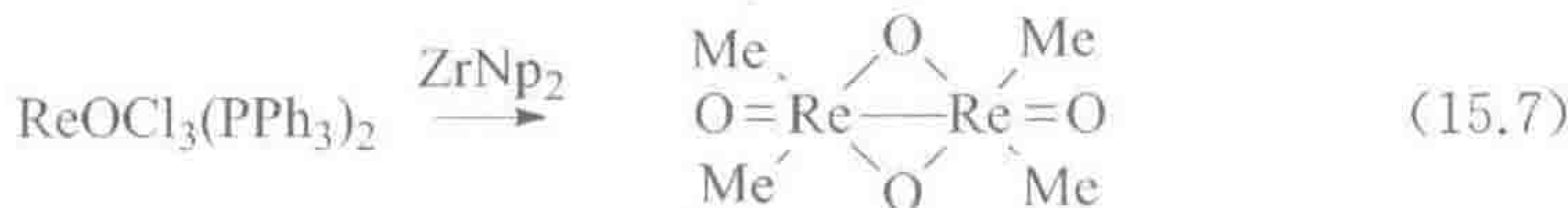
目前仅有一个 Mn(Ⅳ)烷基化物是已知的，即绿色的 Mn(1-norbornyl)$_4$[①]；但铼有大量的高氧化态烷基化物(式 15.6)，这与高氧化态的第三过渡系金属比第一过渡系金属更稳定相一致。Re 相对于 W 具有较高的电负性，这使得 Re 的烷基化物通常对空气、酸以及亲核试剂的进攻更为稳定。$ReOMe_4$ 不能与 Lewis 碱反应，而周期表中位于其前面的金属的烷基化物通常与 Lewis 碱反应得到配合物。

422



(15.6)

$ZnNp_2$($Np={}^tBuCH_2$)和 $ReOCl_3(PPh_3)_2$ 反应生成式 15.7 所示独特的二铼二氧四烷基配合物，其 Re—Re 键长为 0.26 nm。



(15.7)

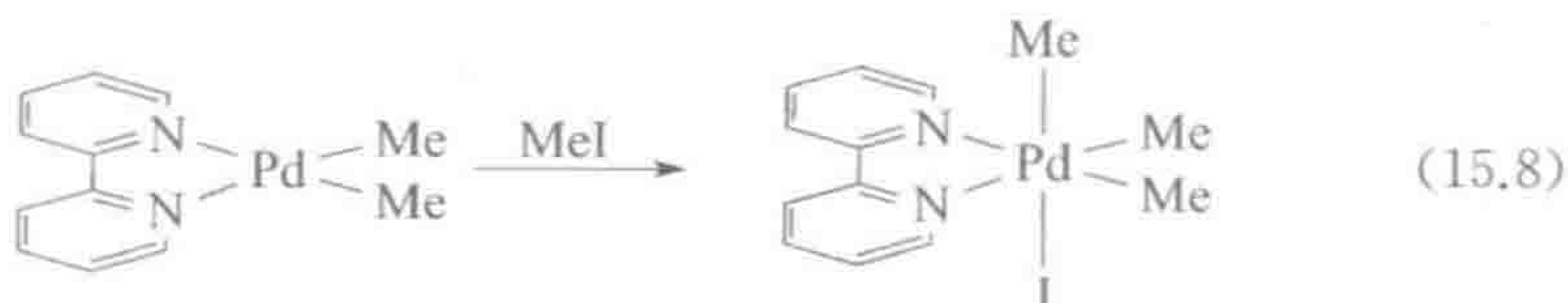
15.2.5 第 8～10 族

紫色 Fe(Ⅳ)和棕色 Co(Ⅳ)降冰片烯基配合物是已知的，但第 8～10 族金属的大部分烷基化物为 M(Ⅱ)或 M(Ⅲ)，如黄色的 Li_2[$FeMe_4$]或 *fac*-[$RhMe_3$

① 译者注：1-norbornyl=1-降冰片烯基。

$(PMe_3)_3]$。Co(Ⅲ)的烷基化物将在辅酶 B_{12}的化学中一起讨论(第 16.2 节)。

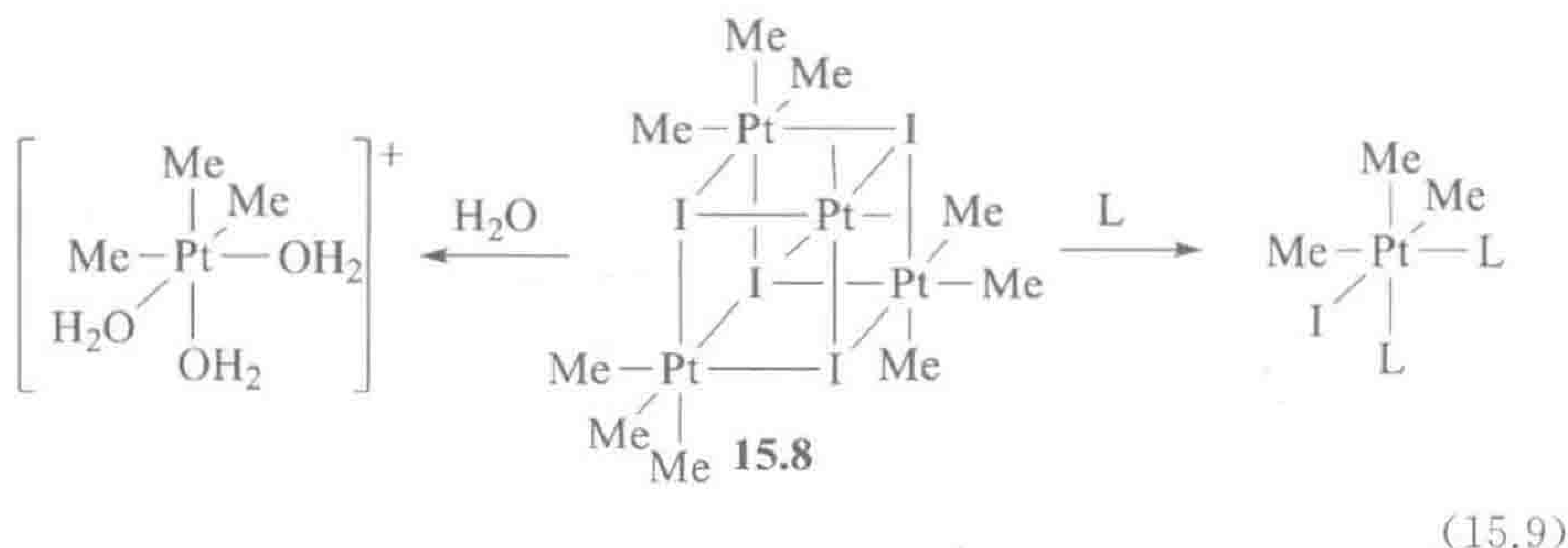
Ni 和 Pd 的烷基化物包括金黄色的 $Li_2[NiMe_4]$和 $PdMe_2$(bipy)。在 Pd 的许多有机合成应用中，一般不得不假设了 Pd(Ⅳ)烷基化物的生成，但很久之后才分离得到[10]。第一个钯芳基配合物 $PdCl_3(C_6F_5)$(bipy)(1975 年)和第一个钯烷基配合物 $PdIMe_3$(bipy)(1986 年)(式 15.8)，均是利用 N-给电子配体联吡啶的稳定作用以及特别强的 M—C_6F_5或 M—Me 键合成的。



(15.8)

在所有多烷基化物中，最早已知的是与橙色配合物$[Me_3Pt(\mu^3-I)]_4$ (**15.8**,为清楚起见省略了一些甲基)相关的八面体 Pt(Ⅳ)物种，Pope 和 Peachey 早在 1907—1909 年就报道了该配合物。该配合物的一些反应(式 15.9；L=NH_3、en、py、PMe_3)说明了这些烷基化物对水的稳定性，而这与后过渡金属的高电负性以及第三过渡系金属强的 M—L 键是一致的。

423



(15.9)

15.2.6 第 11 族

Cu 和 Ag 只能得到 M(Ⅰ)烷基化物，例如亮黄色、具爆炸性的$[CuMe]_n$；但 Au 可以形成从 Au(Ⅰ)到 Au(Ⅲ)的配合物，如$[Au(C_6F_5)_4]^-$。锂铜盐 $Li[CuMe_2]$在有机合成中是重要的试剂，是比 LiMe 本身更具选择性的亲核试剂，但比 CuMe 反应性更强。类似于铜盐(cuprate)这类名称的词尾，形如$[MR_n]^{m-}$的一类阴离子配合物被称作"酸根"型("ate")配合物。

15.2.7 高氧化态端氧基配合物的催化反应

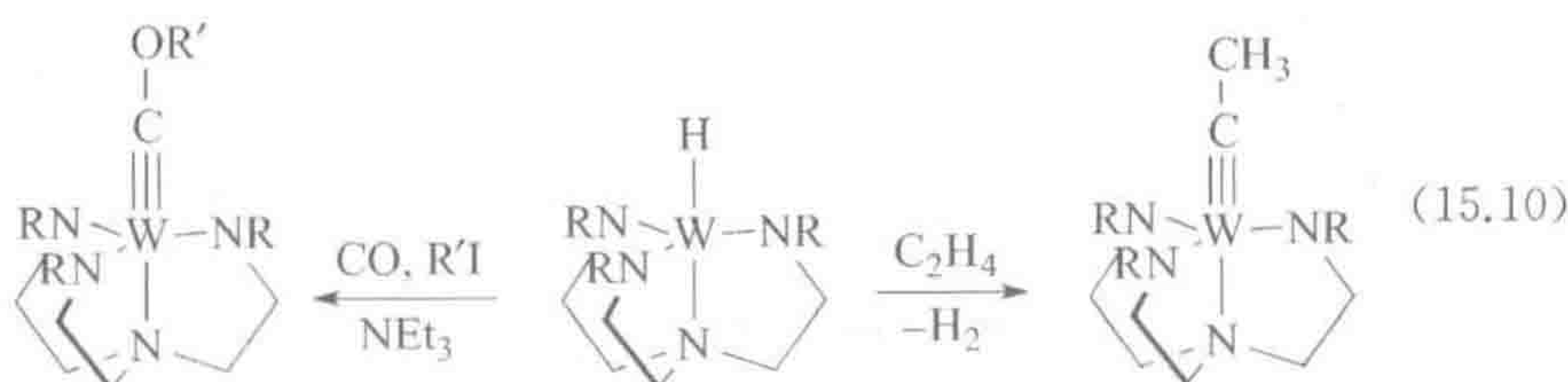
Toste 表明 Re(Ⅴ)的端氧基配合物能使有机羰基基团[11]发生氢硅化反应，该反应机理新颖，初始步骤中涉及 Si—H 与 Re=O 的[2+2]加成生成 HRe—$OSiR_3$[12]。利用 MoO_2Cl_2、$ReIO_2(PPh_3)_2$和 CH_3ReO_3(MTO)作为催化剂前体，H_2为还原剂，可使炔烃氢化生成烯烃[13]。MTO 也能催化以过氧化

氢为主氧化剂的许多氧化反应。催化 RC≡CH 氧化生成 RCOOH，催化 RC≡CR 氧化生成$(RCO)_2$，以及催化烯烃氧化得到环氧化物。

15.2.8　卡宾和卡拜

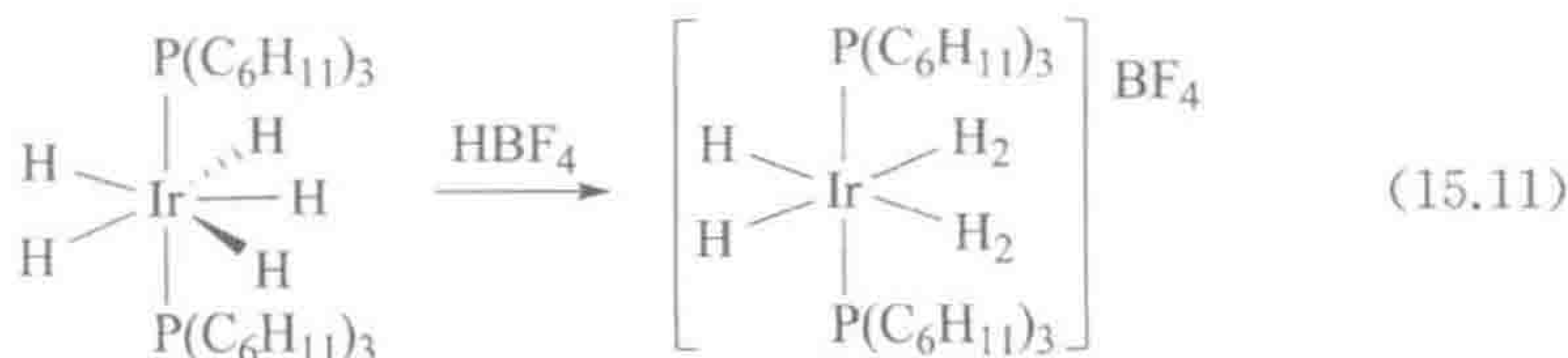
许多前过渡金属的 Schrock 型卡宾和卡拜配合物，最好看作 d^0 物种（第 11 章），倾向于与硬配体组键合，如式 15.10 所示。螯合型的胺，往往是去质子化形式的，对于高氧化态的前过渡金属非常有用[14]；去质子化 R_2N 配体的孤对电子使其自身成为一个 π-电子给体，从而适合于与 d^0 金属键合。在式 15.10 中，起始 W(Ⅳ)物种具有非常高的形成 W(Ⅵ)的趋势，以至于能使乙烯去质子化、重排脱除 H_2形成次乙基(X_3)配体；此外也有利于 CO 的 M^+≡C—O^- $(X_3$，**4.3**)成键形式，从而便于对 R′I 的亲核进攻。

424



15.2.9　多氢化物

多氢化物[15]中 H 与 M 的比值大于 3，如 $MH_4(PR_3)_3$（M＝Fe、Ru 和 Os）。氢的电负性小于碳，因此多氢化物中金属被氧化的程度低于多烷基化物中的。多氢化物比多烷基化物保留了更多低价金属配合物的性质。例如，许多多氢化物具有 18e 构型，需要相对较软的配体（在绝大多数情况下为 PR_3或 Cp）来稳定它们。它们的高形式氧化态可能仅仅是表面上的，因为有时含有的是 H_2配体[16]。例如，$IrH_5(PR_3)_2$$(R=C_6H_{11})$是一个经典的 Ir(Ⅴ)氢化物，但对其质子化[17]得到的是 Ir(Ⅲ)配合物$[IrH_2(H_2)_2(PR_3)_2]^+$（式15.12），而非 Ir(Ⅶ)配合物$[IrH_6(PR_3)_2]^+$；作为一个 2e L 型配体，H_2离去后氧化态不发生变化。大体积 $P(C_6H_{11})_3$配体为相对不稳定的双-分子氢配体组提供了空间保护，而"非配位的"BF_4阴离子确实可靠地处于配位层之外。



尽管 $Re^{Ⅶ}H_7$(dppe) 是经典的配合物，但 $ReH_7(P\{p-tolyl\}_3)_2$ 具有 $ReH_5(H_2)L_2$型的结构，且其 H—H 键显著拉伸（0.135 7 nm，与常规分子氢配

合物中 0.08～0.1 nm 相比)，由于结构处于 Re(Ⅴ)和 Re(Ⅶ)之间，使其氧化态变得不确定。这些配合物的结构表明，由于氢配体的立体位阻很小，多氢化物的配位数通常大于 6。

几乎所有的多氢化物都是流变的，且在^{1}H NMR 谱中氢配体与分子中所存在的任何膦配体都会发生偶合。氢配体的数量(n)可以比较有把握地根据 18e 规则进行预测，但一个有用的实验方法是对膦配体的氢进行选择性去偶(10.4 节)、只留下与氢配体之间的偶合，通过计算^{31}P NMR 谱中信号峰的多重数($n+1$)可推断出氢配体的数量。

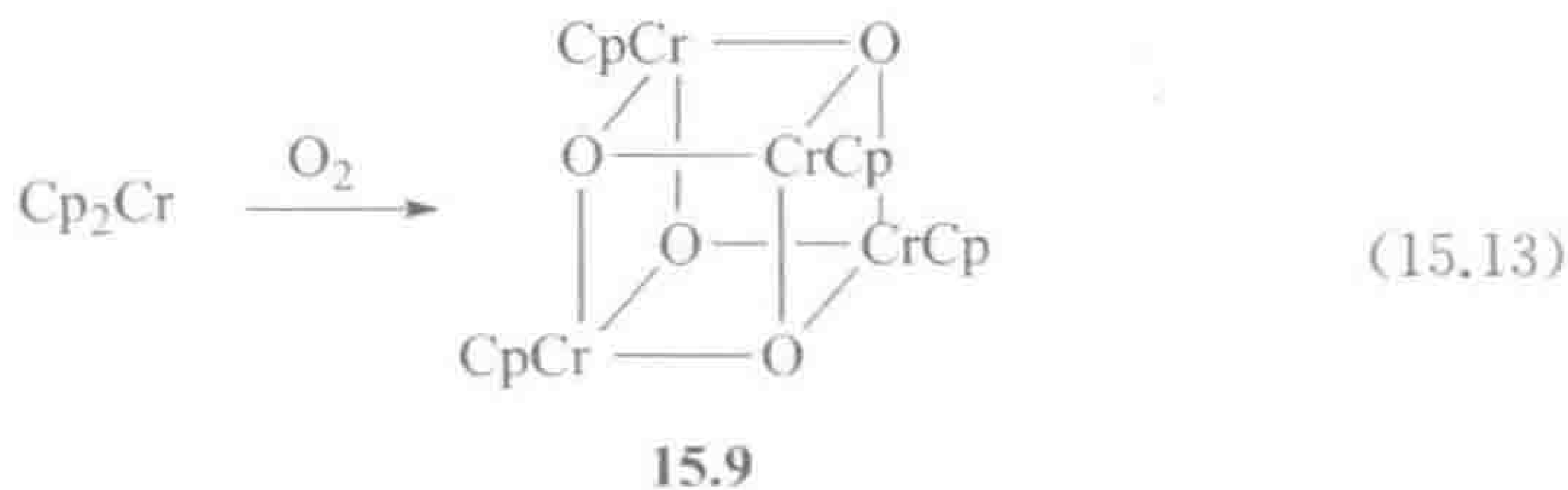
425

15.3 环戊二烯基配合物

Cp 配体，特别是 Cp* 配体能非常有效地稳定高氧化态和顺磁性配合物。一些 Cp 配合物呈聚合态而难以表征，但类似的 Cp* 配合物通常可溶、容易表征。高氧化态的环戊二烯基金属卤化物众所周知，例如 Cp_2TiCl_2、Cp_2NbCl_3、Cp_2TaCl_3 和 $[Cp_2MoCl_2]^+$。端氧基和卤代配合物可以通过对环戊二烯基羰基配合物或者茂金属配合物进行氧化得到。在 $[CpMO]_4$ 系列中，Fischer 的 $[CpCrO]_4$ 最早被报道(1960 年)，该类配合物具有立方烷结构(**15.9**)。



$$CpV(CO)_4 \xrightarrow[\text{或 } Cl_2]{HBr/O_2} CpVOX_2 \quad (15.12)$$



15.9

羰基配合物与空气或 PCl_5 在 CH_2Cl_2 中反应可以得到端氧基和卤代配合物，如由 $[CpMo(CO)_3]_2$ 合成 $CpMoO_2Cl$，以及由 $CpMo(CO)_3Me$ 合成 $CpMoCl_4$。

15.3.1 铼

铼的金属有机端氧化物的化学非常丰富。前过渡金属具有很高的亲氧性，因此当较低价态的物种发生氧化或水解时，金属有机基团难以幸存。周期表从左向右，Re 是最后一个具有稳定 M＝O 键的元素。Herrmann 和 Kueln[18] 报道了如何合成整个系列的 MeRe 和 Cp* Re 片段的端氧化物。Re＝O 在 IR 谱中显示非常强的振动吸收，如黄色的 Cp^*ReO_3 在 878 cm^{-1} 和

426

909 cm^{-1} 处出现振动吸收带；确实如此，IR 数据对于所有这些配合物的表征

是必不可少的。由于缺乏 IR 谱图，许多 $L_n Re=O$ 物种被错误地表征为 $L_n Re$，从而对省略这种测试提出了有力的警告。



$$Cp^*Re(CO)_3 \xrightarrow[\text{或 } H_2O_2]{O_2/h\nu} Cp^*ReO_3 \quad (15.14)$$

用 Me_3SiCl/PPh_3 部分还原 Cp^*ReO_3 得到 Cp^*ReCl_4，后者与 $SnMe_4$ 反应得到 $Cp^*ReMeCl_3$，而该配合物具有非常罕见的低自旋-高自旋快速平衡，导致其氢谱化学位移随温度发生显著变化。例如，$Cp^*ReMeCl_3$ 的 Re*Me* 信号在 -50℃时为 13.5δ，而 +50℃时移至 +36.5δ。

15.3.2 其他金属

Maitlis 报道了许多 Ir(Ⅴ)和 Rh(Ⅴ)的烷基化物，如 Cp^*IrMe_4。式 15.15 中 Ir(Ⅲ)配合物的强给电子配体环境使其易于发生可逆电化学氧化反应或被 $[Ru(dipy)_3]^{3+}$ 化学氧化成相应的 Ir(Ⅳ)物种 **15.10**，而 **15.10** 显示了特征的 EPR 谱图(图 15.4)[19]。

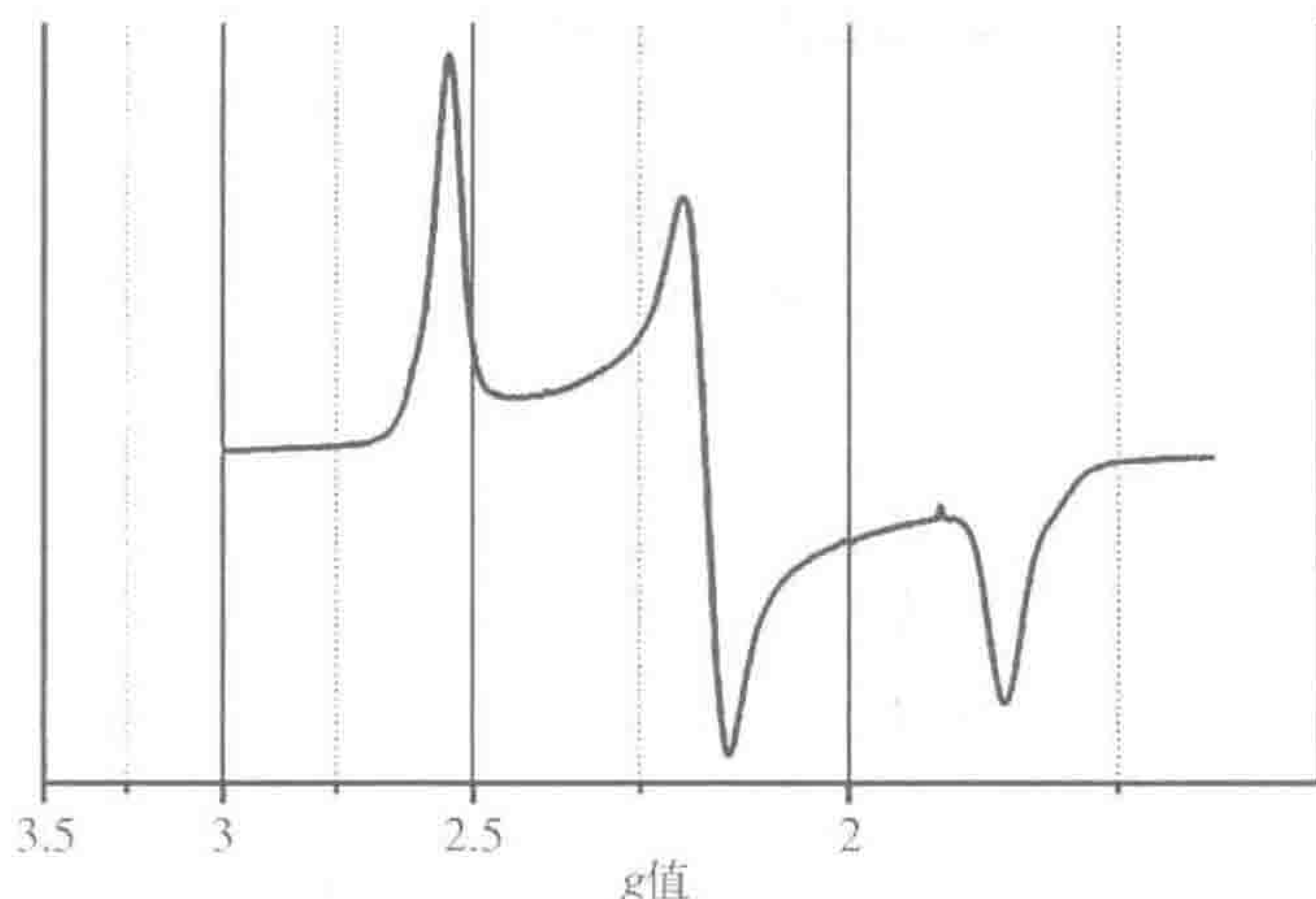
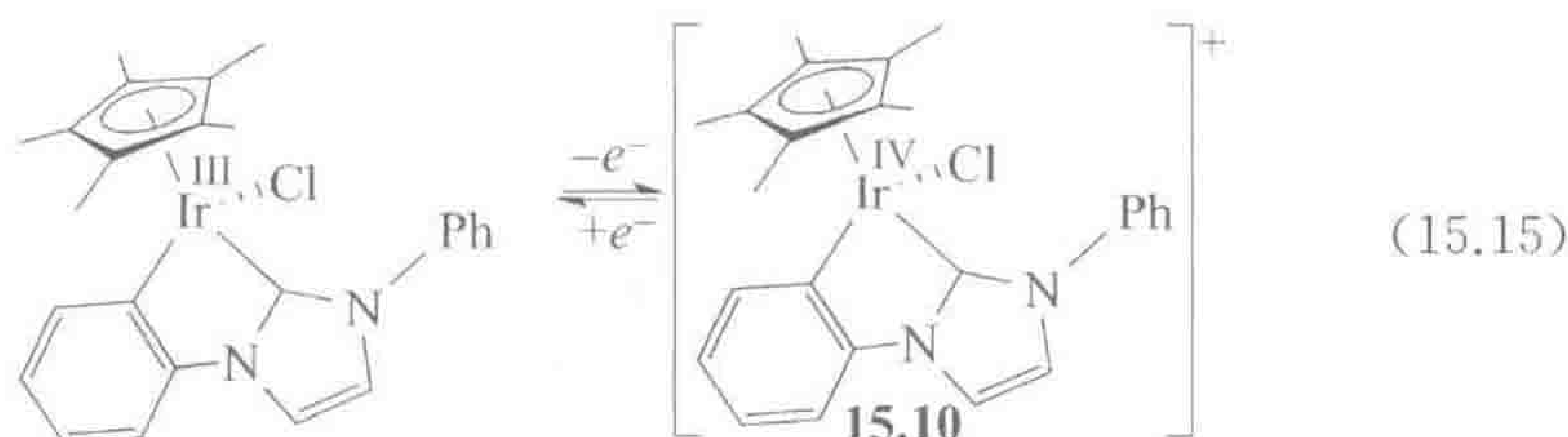


图 15.4 Ir(Ⅳ)配合物 **15.10** 的 X-带 EPR 谱图。与图中所示共振模式一致，Ir 周围四个不同的配体使其具有正交对称性。来源：Brewster et al., 2011 [30]。引用已得到美国化学会许可



(15.15)

Bullock 及合作者观察到 W—W 键合的双核配合物可逆地解离生成活泼

的 17e 顺磁性单核配合物 $CpW(NHC)(CO)_2$[20]。Zr、Nb、Ta、Mo 和 W 也存在 $M(\eta^3\text{-}allyl)_4$类型的配合物。

15.4 *f* 区金属配合物

f 区[21]包括 4*f* 金属 La～Lu 以及 5*f* 金属 Ac～Lr。常用术语“镧系”(lanthanide)和“锕系”(actinide)来自于各系列第一个元素的名称，符号 Ln 不代表任何专门的元素，而是指镧系这一类元素；有时也使用较早的术语“稀土元素”(rare earth)。锕系元素具有放射活性，仅 Th 和 U 足够稳定，能在高级

427

放射化学设施之外便利地操作处理(^{238}U，$t_{1/2}=4.5\times10^9$ 年；^{232}Th，$t_{1/2}=1.4\times10^{10}$ 年)。尽管第 3 族的钪(Sc)和钇(Y)没有 *f* 电子，但由于与其他 *f* 区元素的化学非常相似，传统上与 *f* 区元素一起考虑。

与 *d* 区元素的 *d* 电子不同，传统上认为 4*f* 电子不能用于成键，现在在这一点仍然成立的场合，我们没有发现与配位场效应或者 18e 规则相当的效应。相反，配合物倾向于主要表现离子性，对于特定的几何构型不存在电子方面的优先性——事实上，通常具有无规则的几何构型。与配体键合时，金属达到立体空间饱和而不是电子饱和。如果配体组不能使金属达到完全的立体空间饱和，那么将通过合适的桥联基团形成低聚物或聚合物结构。在这种情况下，需要立体位阻更大的配体来阻止桥联以获得单核结构。这一点说明，对于这些元素配体具有容易调节的空间立体位阻是很关键的。高的成桥趋势也使配体的重新分配非常快。

缺乏配位场效应使得 *f* 区配合物的磁性与母体金属离子的磁性相同。在 *d* 区金属中，d^2构型配合物如 Cp_2WCl_2 由于 *d* 轨道裂分具有反磁性——与之相比，$5f^2$ Cp_2UCl_2 有 2 个未成对电子。

d 区元素的一个关键特点是具有可变的价态——与之相反，4*f* 元素通常倾向于具有正三价。表 15.2 列出了 4*f* 元素的原子电子构型以及它们常见氧化态时的构型。达到全空、半充满或者满填 *f* 层的倾向性，使我们可以容易地获得一些非 M(Ⅲ)的状态，如 Ce(Ⅳ)、Eu(Ⅱ)、Tb(Ⅳ)和 Yb(Ⅱ)。f^0 和 f^{14} 氧化态构型具有反磁性，可以获得标准的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据，大大方便了对相关配合物的表征。甚至在另外一些情况中，谱线变宽仍相对较小，顺磁性的 Pr(Ⅲ)、Sm(Ⅱ)、Sm(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)可以得到最容易观察的谱图。毋庸置疑，正是由于这一原因，La(Ⅲ)、Ce(Ⅳ)、Yb(Ⅱ)和 Lu(Ⅲ)以及第 3 族的反磁性 Sc(Ⅲ)和 Y(Ⅲ)是得到最充分研究的价态。

表 15.2 中所示 M(Ⅲ)离子的半径变化趋势，是原子核中逐渐增加的质子数导致电子层收缩的结果，即镧系收缩(lanthanide contraction)；新增 *f* 电子位于深处，不足以屏蔽核电荷。在大多数情况下，当我们从一个元素移至下一

元素时，原子大小和优势氧化态的变化并不连贯。这里却与之相反，原子半径平稳变化，M(Ⅲ)价态一直占有优势，因此 M—L 键长非常可控。随金属半径变化，配体的有效空间大小也逐渐变化，这是因为配体越靠近金属，配体的有效锥角(4.2 节)越大。从 La 到 Lu 的镧系收缩的存在有助于解释这样一个事实，即周期表中紧跟镧系之后的第三过渡系 d 区金属 Hf～Hg 的原子半径与相应第二过渡系金属相比，其增值比根据第一、第二过渡系 d 区金属之间半径变化所推测的数值要小。这可以通过一些三元素组的金属半径变化趋势加以说明——Ti，0.147 nm，Zr，0.160 nm，Hf，0.159 nm；Cr，0.129 nm，Mo，0.140 nm，W，0.141 nm；Ni，0.125 nm，Pd，0.137 nm，Pt，0.139 nm。

428

表 15.2　镧系元素电子构型和离子半径①

元　素	原子构型	M(Ⅱ)	M(Ⅲ)	M(Ⅳ)	半径
		构　型	构　型	构　型	M(Ⅲ)/nm
镧，La	$4f^0 5d^1 6s^2$	②	$4f^0$		0.116
铈，Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	②	$4f^1$	$4f^0$	0.114
镨，Pr	$4f^3 5d^0 6s^2$	②	$4f^2$	$4f^1$	0.113
钕，Nd	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$		0.111
钷，Pm	$4f^5 5d^0 6s^2$		$4f^4$		0.109
钐，Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$		0.109
铕，Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$		0.107
钆，Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	②	$4f^7$		0.105
铽，Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	②	$4f^8$	$4f^7$	0.104
镝，Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$		0.103
钬，Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	②	$4f^{10}$		0.102
铒，Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	②	$4f^{11}$		0.100
铥，Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$		0.099
镱，Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		0.099
镥，Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	②	$4f^{14}$		0.098

① 列出电子构型的氧化态均存在。

② 该氧化态仅最近在这些元素的金属有机衍生物中得以确认，具有 $4f^{(n-1)}5d^1$ 构型。

随着离子半径的变化，占优势的配位数也发生改变。如水合离子 $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$，对于较大的金属离子 La～Eu，n 为 9，对于较小的离子 Tb～Eu，n 为 8。对于 Gd^{3+}，$n=8$ 和 $n=9$ 的离子具有大致相等的能量。较靠后的镧系离子，半径较小，Lewis 酸性要略强一些。

与 $4f$ 元素的低 Pauling 电负性(1.0～1.25)一致，离子键在这些元素的化学中比在 d 区金属中起到更大的作用。在离子和配合物中，f 电子处于较低

的能级，不能很大程度地参与任何成键，自由离子与配合物的磁矩和颜色几乎相同正说明了这一点。在紫外-可见光谱中，决定颜色的 $f-f$ 跃迁吸收非常尖锐，这是因为处于较低能级的 f 电子没有受到配体键合或溶剂化的影响。镧系化合物的强发光现象也与这些跃迁有关，如传统彩色电视的红色 Eu 基磷光体以及 Nd 基 YAG 激光器。f 电子受激发进入 d 轨道产生一个 UV 跃迁。由于镧系元素的 $5d$ 轨道受到配体的影响，该 $f \rightarrow d$ 跃迁吸收带较宽，波长由配合物的性质决定。例如，$[\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)_2\}_3Ce]$中的 $f \rightarrow d$ 跃迁吸收带出现在可见光区的 17 650 cm^{-1} 处，与裸露 Ce^{3+} 离子在气相 UV 谱中的 49 740 cm^{-1} 相比，在能量上的移动非常显著。

429

在 $5f$ 元素中，Th 强烈倾向于形成 $5f^0$ Th(Ⅳ)价态，U 则可以获得 $5f^3$ U(Ⅲ)、$5f^2$ U(Ⅳ)、$5f^1$ U(Ⅴ)和 $5f^0$ U(Ⅵ)所有这些价态。在锕系元素配合物中，键的共价性要强于 $4f$ 元素的，而这与它们较高的电负性相一致(U，1.38)；还原态的 U 具有显著形成反馈键的趋势。$5f$ 轨道在某种程度上比镧系的 $4f$ 轨道更可能用于成键。

15.4.1　镧系金属有机化学

Ln(Ⅲ)的化学与高氧化态的前过渡 d 区金属很相似，只不过从 $4f^1$ 到 $4f^{13}$ 所有构型的镧系配合物都具有顺磁性。与 Ti(Ⅳ)- Hf(Ⅳ)相比，Ln(Ⅲ)较大的体积使得 f 区金属倾向于获得更高的配位数。

作为亲氧的硬 Lewis 酸，Ln^{3+} 倾向于与 O -给电子体结合，但 Marks 对 $Cp^*_2Sm—X$ 键能的研究表明成键的优先顺序并不如软/硬理论建议的那样清楚：



$$Cl > C\equiv CPh > Br > O(^tBu) > S(^nPr) > I > H > NMe_2 > PEt_2$$

当 R 不能发生 β-消除反应时，由 LiR 与 $LnCl_3$ 反应可典型地得到简单烷基化物，如$[LnMe_6]^{3-}$ 系列酸根型(阴离子)配合物。作为 12e(La)到 26e(Lu)的配合物，说明 18e 规则并不适用于镧系元素。如果需要避免形成桥联结构，大体积的烷基是必需的，如三角形三配位的$[Ln\{CH(SiMe_3)_2\}_3]$系列。与 d 区金属相比，f 区金属的 β-消除驱动力较低，这是因为 M—H/M—C 间的能量差异不利于形成 M—H 键。事实上，基于相同的原因，d 区金属通常不能观察到的 α-烷基消除在这一系列金属中却比较常见。

作为配体，环戊二烯基[17]吸引了最多的关注，因为它们能形成离子键，并且可以通过变化取代基改变立体位阻大小。在这种情况下，离子模型最为合适，因为 Cp 的电子大部分仍保留在配体上；但由于金属具有 3+电荷，金属-配体键的键能仍然很高。镧系元素显著的亲氧性导致形成四氢呋喃配合物，其在 200℃以上才能脱去溶剂分子(式 15.16)。

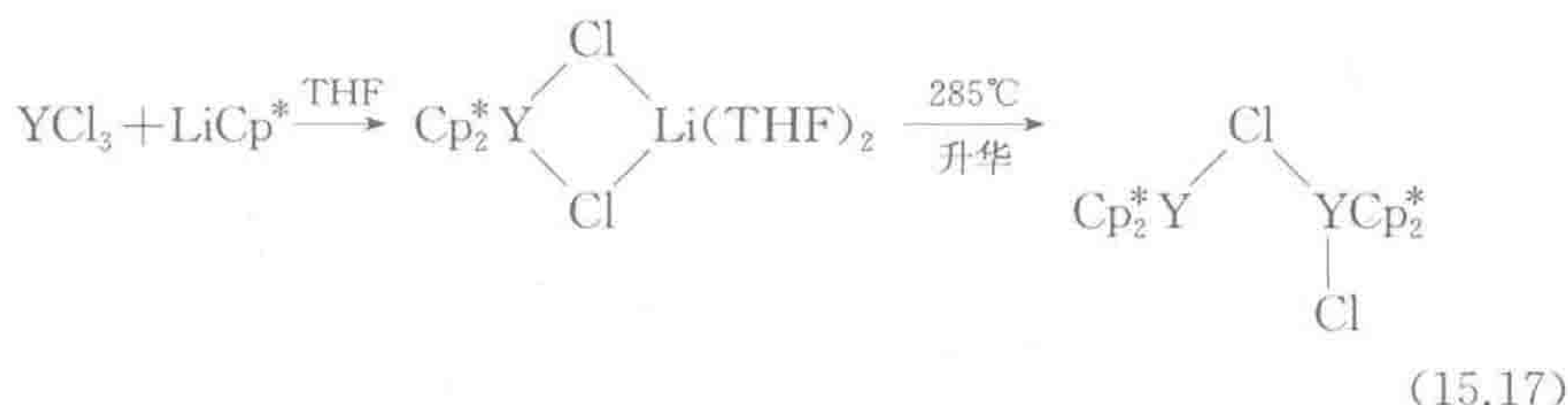
430



$$LnCl_3 + NaCp \xrightarrow{THF} Cp_3Ln(THF) \xrightarrow[\text{升华}]{>200℃} Cp_3Ln \qquad (15.16)$$

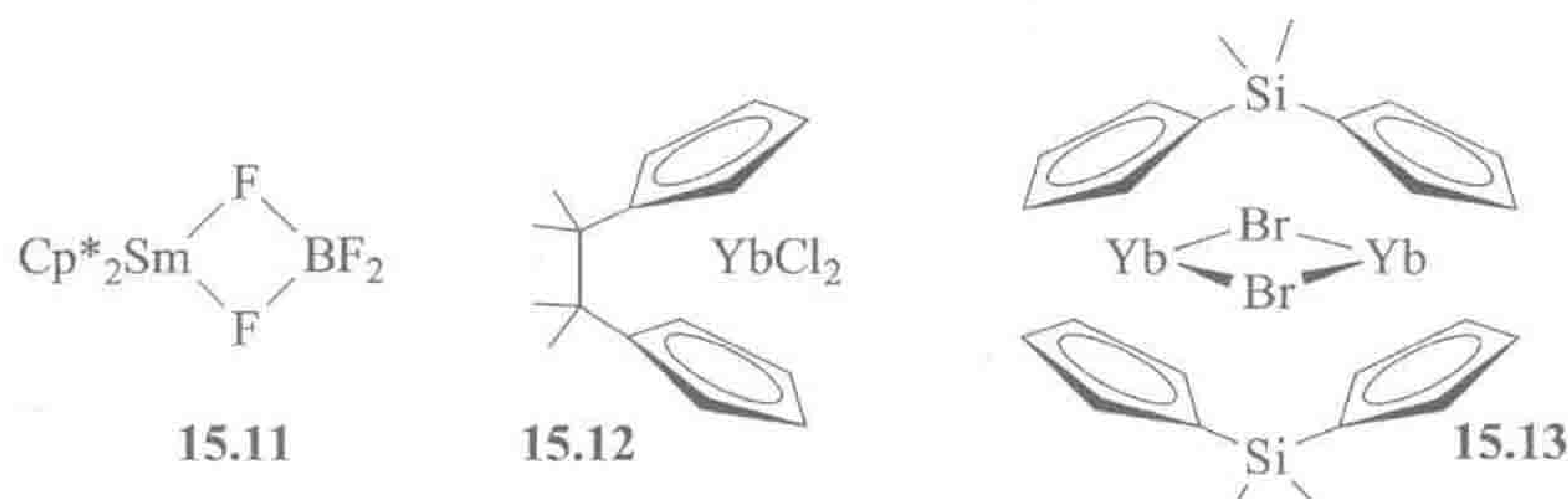
该类配合物固体状态的结构形成了有序的系列。仅观察到$(\eta^5-Cp)_3Yb$具有严格的单核结构，其不需要通过桥联即能刚好达到空间饱和状态。而所有其他的配合物在金属间都存在一定程度的Cp桥联。比Yb、Lu和Sc小的离子，通过η^1-Cp^-基团在$[(\eta^5-Cp)_2M]^+$单元间桥联形成了无限的链。比Yb大的离子，具有$(\eta^5-Cp)_3M$结构且有配位空间用于桥联相邻的Cp_3M单元。

双环戊二烯基配合物也有报道，式15.17显示了Cp_2^*Y是如何与LiCl形成加合物的，该加合物在285℃通过升华才会发生裂解。所得产物的单桥联结构与双桥联的$[Cp_2Y(\mu-Cl)_2YCp_2]$形成对比，这是Cp相对于Cp*较小的立体位阻效应所导致的。



(15.17)

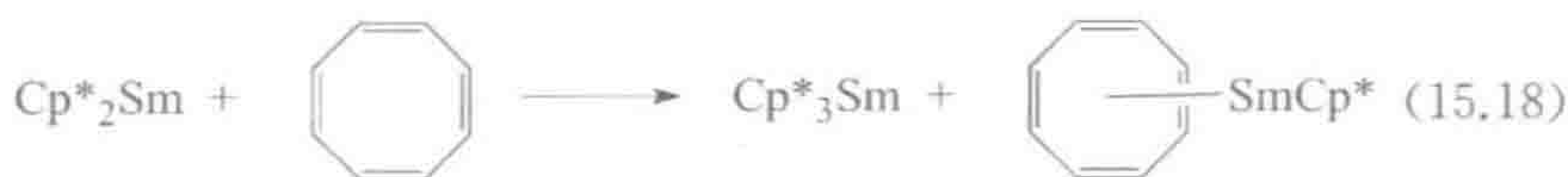
镧系元素也非常亲氟，因此氟硼酸盐不再像它对后过渡*d*区元素那样表现出非配位作用，而是参与配位(**15.11**)。甲基也能用于形成桥联，如$[Cp_2Lu(\mu-Me)_2AlMe_2]$中所示。4*f*和5*f*元素的亲氧性使得相应金属有机配合物对水和空气非常不稳定，在这一方面类似于前过渡*d*区金属。可以将Cp环连接起来得到柄状体系(*ansa*，拉丁语，=handle)，**15.12**和**15.13**就是这种结构的两个例子。

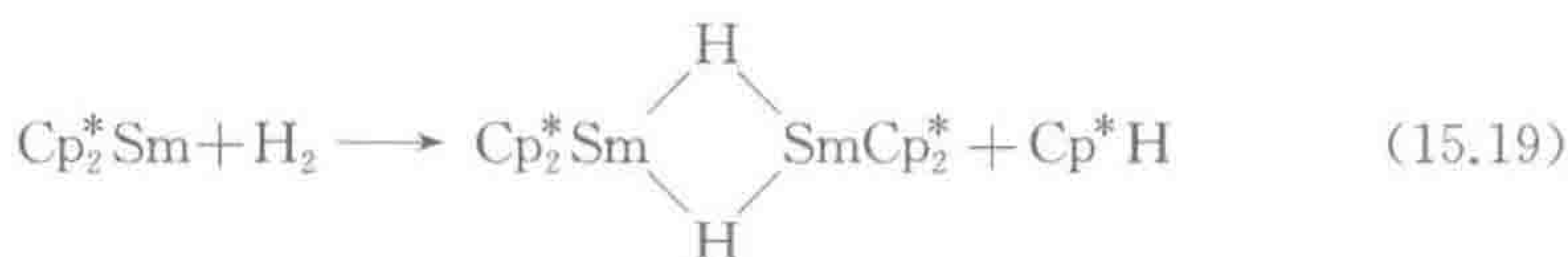


15.11　　**15.12**　　**15.13**

431

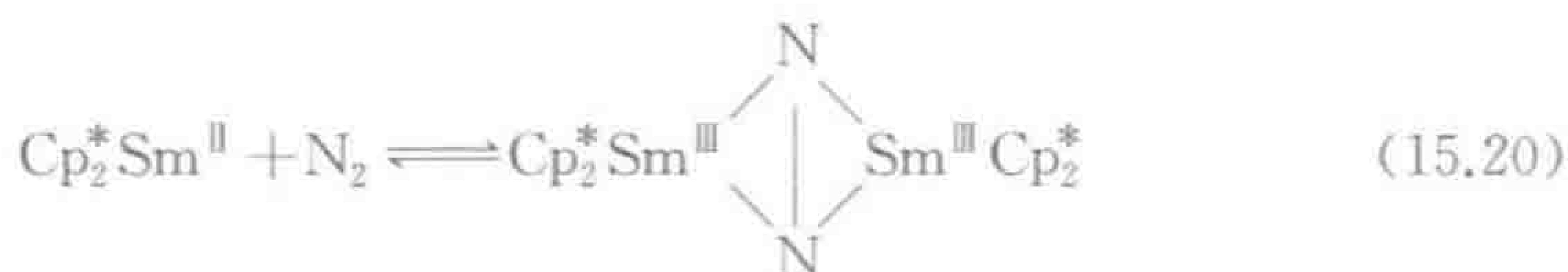
许多年来一直没有关于Cp_3^*Ln类配合物的报道，人们认为可能是因为Cp*太大了。仅如式15.18所示具有高驱动力的反应才可以实现三配体物种的合成。四烯化合物从两个Sm(Ⅱ)单元各拿走1个电子得到两个Sm(Ⅲ)配合物。对所得三配体配合物进行深入研究发现，其Sm—C的键长(平均0.282 nm)要长于常规数值(0.282 nm)，显然空间拥挤迫使Cp*配体远离金属。正如大家可能预期的，其中一个Cp*基团很容易解离，如式15.19所示[22]。





Cp^*_2Sm 是还原态的 Sm(Ⅱ)有机镧系配合物，具有显著弯曲的结构，明显不同于二茂铁。一个可能的原因是这一离子性占主导的体系没有特别占优势的几何构型，弯曲型的排列导致了偶极的形成，有利于在晶体中与相邻的偶极作用。

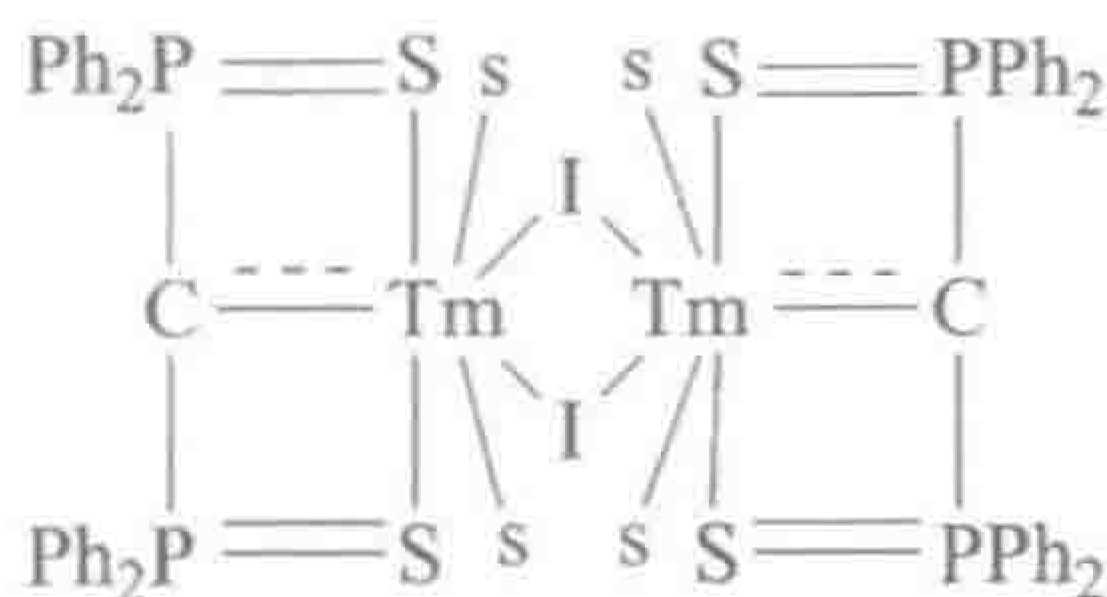
该配合物与 N_2 发生可逆反应得到 μ^2-N_2 桥联的配合物(式 15.20)，结构中 N_2 被还原成$[N_2]^{2-}$，金属成为 Sm(Ⅲ)[23]。



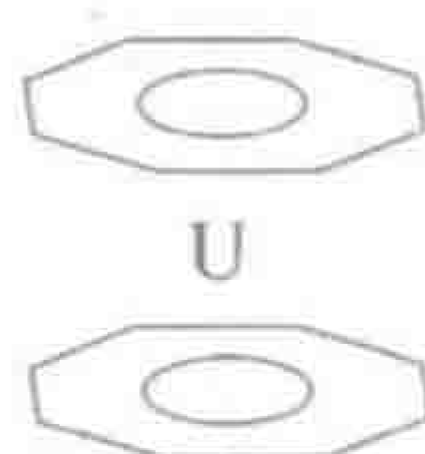
软配体如 CO 与 4*f* 元素的键合很弱：例如，Cp^*_2Eu 和 CO 与$Cp^*_2Eu(CO)$之间存在平衡[19]。对于 Cp^*_2Yb，平衡中包括 $Cp^*_2Yb(CO)$ 和 $Cp^*_2Yb(CO)_2$。这里，由于晶体结构不能有效表征配合物，通过与 DFT 计算预测的 IR 谱图对比，对配合物的 IR 光谱 ν(CO)数据进行了解析[24]。数据表明，$Cp^*_2Eu(CO)$中 CO 以常规方式通过 C 键合，但对于 Yb，加成产物中含有 O-键合的异羰基(isocarbonyl)：$Cp^*_2Yb(OC)$和 $Cp^*_2Yb(OC)_2$。这些不仅显示出现代计算化学的威力，也表明了 4*f* 元素的高度亲氧性。Cp^*_2Ln 与 CO 之间的键在很大程度上属于偶极-偶极作用，从 Eu 配合物中的羰基转变为 Yb 配合物中的异羰基，是由于 CO 更富电子的碳端与 $4f^{14}$ Yb(Ⅱ)的电子-电子排斥作用要大于 CO 的碳与 $4f^7$ Eu(Ⅱ)间的排斥。Cp^*_2Yb 与另一个软配体 MeC≡CMe 的弱键合加成物也已分离得到，甚至通过 X-射线单晶衍射加以表征，与 Yb—C(Cp 的碳)键长 0.266 nm 相比，Yb—C(MeC≡CMe 的炔碳)键长更长，为 0.285 nm。异腈 RNC 确实能很好地与 Ln(Ⅲ)键合，如$Cp_3Ln(CNPh)$，但这仅仅因为 RNC 本质上是一个 σ-电子给体；配合物$Cp_2W(NCPh)$中 ν(NC)降低，与之相比，RNC 与 Ln(Ⅲ)键合后，ν(NC)增加了 60～70 cm^{-1}，说明几乎不存在反馈作用。

432

由于镧系元素不能有效地进行反馈，至少在 M(Ⅲ)价态时是如此，故任何卡宾配体只能通过其自身的取代基得以稳定，而非通过金属进行稳定。例如 **15.14** 即是以这种办法制备得到的[25]。



15.14 (s = THF)



15.15

传统上，仅 Nd、Sm、Eu、Dy、Tm 和 Yb 存在 M(Ⅱ)价态，其中 Eu(Ⅱ)和 Yb(Ⅱ)由于 f 轨道分别达到半充满①而得到稳定(表 15.2)。现在这一限制已经解除，采用强还原剂 KC_8 还原 M(Ⅲ)类似物，成功合成了除放射性 Sm(Ⅱ)②之外所有 f 区元素的[K(crypt)][Cp'_3M^{II}]($Cp'=C_5H_4SiMe_3$，crypt=2,2,2-穴醚)系列配合物。更没有预见到的是，DFT 和紫外-可见光谱数据表明离子构型中有 1 个电子处于 d 轨道中，例如 Ho(Ⅱ)和 Er(Ⅱ)的构型并不是所预期的 $4f^{11}$ 和 $4f^{12}$，而是 $4f^{10}5d^1$ 和 $4f^{11}5d^1$[26]。再一次，我们长期持有的观点被实验推翻了。

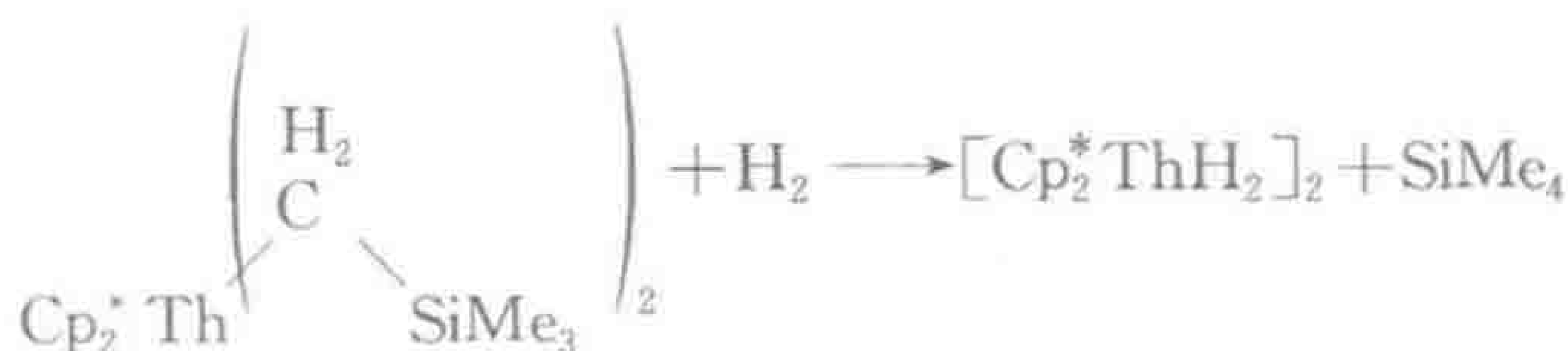
15.4.2　锕系金属有机化学

许多锕系元素的配合物都含有硬配体[21]，它们的金属有机化合物，如三角形的 U(Ⅲ)烷基化物[$U(CH(SiMe_3)_2)_3$]，通常对空气和水非常敏感。对于立体位阻小的甲基配体，通过形成多烷基化合物而达到空间饱和，如八配位的 $UMe_4(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$。

双环辛四烯合铀[27]($U(cot)_2$，**15.15**)的结构显示了比镧系元素具有更高半径和电荷的 U^{4+}，是如何被平面芳香性的 10π-电子环辛四烯二阴离子(cot^{2-})所稳定的。这个能够发出火花的 22e 配合物也表明 18e 规则不适用于 5f 元素。

433

环戊二烯基也普遍用作锕系元素的“观众”配体，相应配合物显示出广泛的催化应用[28]。式 15.21 展示了钍烷基化物与 H_2 的加氢反应，而这是催化氢化中的一个反应步骤。



5f 元素的羰基配合物要更稳定一些。$(Me_3SiC_5H_4)_3U(CO)$的 ν(CO)相

① 译者注：这里遗漏了 Yb(Ⅱ)是达到全充满状态。

② 译者注：经核对原始文献，这里应为 Pm(Ⅱ)。

对较低，为 1 976 cm^{-1}，但该配合物容易失去 CO。碱性更强的$(C_5Me_4H)_3U$能定量生成$(C_5Me_4H)_3U(CO)$，其 ν(CO)非常低，为 1 880 cm^{-1}，说明存在强的 U—CO π-反馈键[29]。

- 顺磁性金属有机化合物，包括 *f* 区化合物，难以进行研究，但却为将来的发展提供了大量未开发的资源。
- 立体空间饱和而非电子数决定了 *f* 区化合物的结构。离子键占主导，仅 5*f* 元素存在反馈键，且通常较弱。

参考文献

1. Y. Gong, M. Zhou, M. Kaupp, and S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7879, 2009.
2. O. R. Luca and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1440, 2013.
3. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **96**, 877, 1996; A. R. Parent, R. H. Crabtree, and G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2247, 2013.
4. B. N. Figgis and M. A. Hitchmar, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley, New York, 2000.
5. S. Shaik, H. Hirao, and D. Kumar, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 532, 2007.
6. R. Poli and J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 1, 2003.
7. J. N. Harvey, R. Poli, and K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **238**, 347, 2003; H. Hirao, L. Que, W. Nam, and S. Shaik, *Chem. Eur. J.*, **14**, 1740, 2008 and references cited.
8. J. L. Detrich, O. M. Reinaud, A. L. Rheingold, and K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11745, 1995.
9. P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, and H. -J. Himmel, *Inorg. Chem.*, **50**, 1942, 2011.
10. L. M. Xu, B. J. Li, Z. Yang, and Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 712, 2010.
11. K. A. Nolin, R. W. Ahn, Y. Kobayashi, J. J. Kennedy-Smith, and F. D. Toste, *Chem. Eur. J.*, **16**, 9555, 2010.
12. J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, and F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14684, 2007.
13. P. M. Reis, P. J. Costa, C. Carlos, J. A. Romao, J. A. Fernandes, M. J. Calhorda, and R. Royo, *Dalton Trans.*, **2008**, 1727.
14. R. R. Schrock, *Acct. Chem. Res.*, **30**, 9, 1997.
15. T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. W. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, and K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.*, **49**, 1733, 2010.
16. G. J. Kubas, *Chem. Rev.*, **107**, 4152, 2007.
17. E. Kirillov, S. Kahlal, T. Roisnel, T. Georgelin, J. Y. Saillard, and J. F. Carpentier, *Organometallics*, **27**, 387, 2008.
18. A. M. J. Rost, W. A. Herrmann, and F. E. Kuehn, *Tet. Lett.*, **48**, 1775, 2007 and references cited.

434

19. T. P. Brewster, J. D. Blakemore, N. D. Schley, C. D. Incarvito, N. Hazari, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **30**, 965, 2011.
20. E. F. van der Eide, T. Liu, D. M. Camaioni, E. D. Walter, and R. M. Bullock, *Organometallics*, **31**, 1775, 2012.
21. S. A. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New York, 2006.
22. W. J. Evans and B. L. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 2119, 2002.
23. E. A. MacLachlan and M. D. Fryzuk, *Organometallics*, **25**, 1530, 2006.
24. L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5614, 2002.
25. T. Cantat, F. Jaroschik, L. Ricard, P. Le Floch, F. Nief, and N. Mézailles, *Organometallics*, **25**, 1329, 2006.
26. M. C. Cassani, D. J. Duncalf, and M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12958, 1998. M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9857, 2013.
27. J. C. Berthet, P. Thuery, and M. Ephritikhine, *Organometallics*, **27**, 1664, 2008.
28. M. Ephritikhine, *Organometallics*, **32**, 2464, 2013.
29. M. D. Conejo, J. S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J. G. Brennann, S. M. Beshouri, R. A. Andersen, R. D. Rogers, S. Coles, and M. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3000, 1999.
30. T. P. Brewster, J. D. Blakemore, N. D. Schley, C. D. Incarvito, N. Hazari, G. W. Brudvig, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **30**, 965, 2011.

思　考　题

435

15.1　请说明为什么 $Ti(CH_2Ph)_4$ 不能形成稳定的羰基加合物。

15.2　假定 $Ti(CH_2Ph)_4$ 与 CO 形成的不稳定加合物是生成 $Ti(COCH_2Ph)_2(CH_2Ph)_2$ 的中间体，说明为什么该加合物特别活泼。

15.3　为什么 V 最高氧化态的烷基化合物是 VR_4，而 Ta 的是 TaR_5？

15.4　为式 15.10 提出一个可能的机理。

15.5　$Mo(C_2H_4)_2(PR_3)_4$ 中乙烯互为反位。你认为它们的 C—C 键相互之间处于何种位置？(沿分子的主轴，画出俯视图)

15.6　为什么烯烃多氢配合物非常少见？为什么 $Re(cod)H_3(PR_3)_2$ 是一个例外，假定该分子的立体构型是五角双锥，膦配体处于轴向位置。

15.7　下列结构的理论自旋量子数 S 可能是多少：$CpCrLX_2$、$CpMnL_2X_2$、$CpFeLX_2$ 和 $CpCoLX_2$？

15.8　Cp^*_2LuH 与 C_6H_6 反应生成$[(Cp^*_2Lu)_2C_6H_4]$。请预测该配合物的可能结构？

15.9　下列情况原则上可能具有何种自旋态：(a) d^6 八面体，(b) f^2 8-配位，(c) d^3 八面体配合物？

第 16 章

436

生物有机金属化学

随着人们对生命化学基础的理解进一步深入，生物学对化学的影响也越来越大。人们早已知道，有机和无机结构[1]在生命体中都扮演着必不可少的角色。然而直到发现辅酶 B_{12}(16.2 节)，人们才认识到，金属有机物种也存在于生物中，既能作为稳定的物种，也可以是反应中间体。大自然谨慎地使用金属有机化学，我们今天看到的这些例子可能是早期生命形式留下的痕迹，当时生命形式的存活不得不依赖于简单的分子如 H_2、CO 和 CH_4 等，从而更广泛地使用着金属有机化学[2]。在早期地球的还原性环境以及现在的一些无氧环境中，低氧化态金属和较软配体组可能占据着主导地位，但是一旦光合作用开始发挥作用，大气层变成氧化性的，较高氧化态金属和较硬配体组开始变得占主导；然而有些生物体，如厌氧的细菌，仍保留着一些远古生物化学的途径。这些都可能包含了金属有机的结构，而生物金属有机化学(bioorganometallic chemistry)这一术语的使用可以追溯到 1986 年[3]。

本章讨论的所有主题都与金属有机相关。辅酶 B_{12} 具有 M—C 或 M—H 键，固氮酶活性簇的中心有一个碳原子。镍酶的反应经历 M—H(H_2ase)或者 M—H(CODH)中间体。金属有机制药正开始见到曙光。这里，基于生物化学在蛋白质中的应用，以及蛋白质是过渡金属对生物学产生最大影响的场合，我们首先对生物化学的基础部分加以回顾。

437

16.1 引言

生物的主要催化剂——酶(enzyme)，可以是溶解性的或者与膜结合，甚至是酶配合物的一部分，在这种情况下它们成为更大的生物化学机器中的一个齿轮。生物化学的反应必须严格可控——它们必须且仅在需要的时间和地点发生。实现这一途径的方法之一是使用仅在酶催化下才能进行的反应。生物体现在只需要通过将这些酶激活或使其失活就可以控制其生物化学过程。

16.1.1 蛋白质

大部分的酶都是蛋白质(protein)，也就是说，是由一条或者多条具有如 **16.1** 所示结构的多肽链组成。*n* 通常为 20～100，每种酶可能有几条单独的多肽链或亚结构单位(subunit)。有时两个或者更多蛋白质必须结合在一起才能形成具有活性的酶。构成蛋白质高聚物的单体是氨基酸 $RC^{*}H(NH_2)COOH$，且

总是在 C*处具有 L 构型。在蛋白质中发现了 20 多种常见的氨基酸，每种都具有不同的 R 基团（表 16.1）。蛋白质链中 R 基团的顺序构成其一级结构（primary structure）。每种酶都有特定的 R 基团顺序，且经常相互之间只有很小的差异。这种具有类似序列的蛋白质链我们称之为同源的（homologous）。尽管序列存在细微差别，但这些蛋白质链能以相同的方式折叠形成具有活性的酶。R 基团的序列是决定链折叠方式的主要因素，同时 R 基团也提供了化学官能团使蛋白质可以履行它的功能。如何从一级结构来预测一个多肽的折叠方式（通常由 X-射线衍射或 NMR 确定）仍没有得到解决。有两种类型的二级结构（secondary structure）比较常见，即棒状的 α 螺旋结构和平面的 β 折叠结构。在每种情况下，其折叠方式均是由肽链中不同肽键的 N—H 基团与 CO 之间形成的许多氢键的模式所决定的。三级结构（tertiary structure）是指二级结构元素的结合模式——即像螺旋、片、环等结构是如何在任意亚单元中相互结合的。最后，四级结构（quarternary structure）是指亚单元在一起的堆积方式。通常用希腊字母来表示亚单元的结构，例如一个$(\alpha\beta)_6$结构表示先由 α 和 β 两种不同的链形成杂二聚体，之后再以蛋白质本身的形式缔合成六聚体。

438

表 16.1 常见的氨基酸

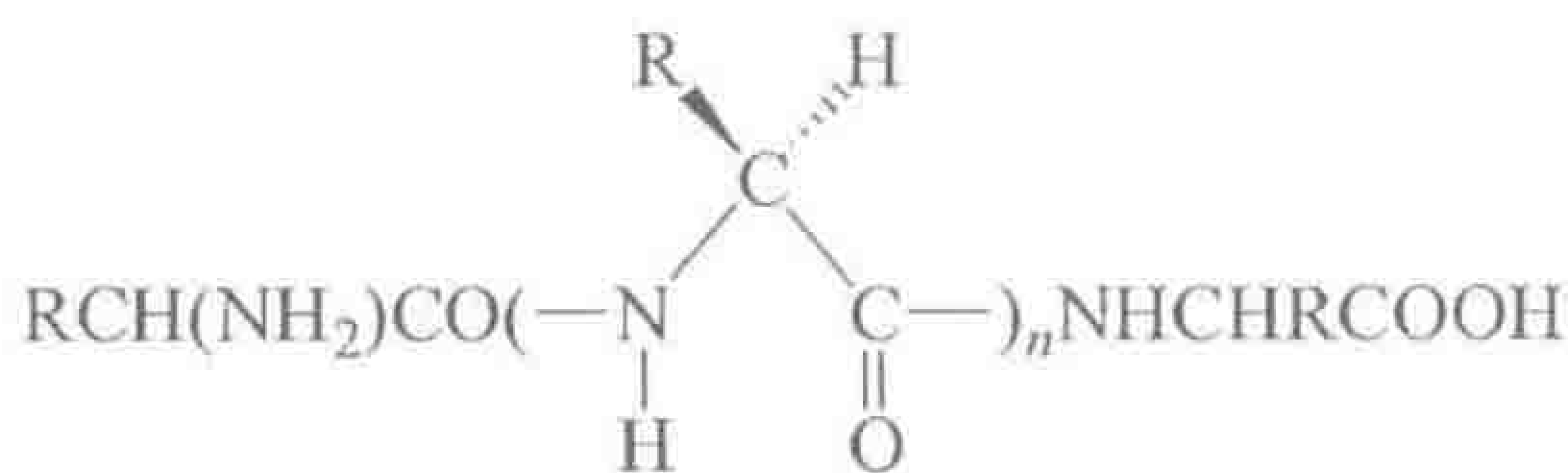
名称	符号	R	备注
甘氨酸(Glycine)	Gly	H	非极性 R 基团
丙氨酸(Alanine)	Ala	Me	非极性 R 基团
缬氨酸(Valine)	Val	^{i}Pr	非极性 R 基团
亮氨酸(Leucine)	Leu	^{i}PrCH$_2$	非极性 R 基团
苯丙氨酸(Phenylalanine)	Phe	PhCH$_2$	非极性 R 基团
谷氨酸(Glutamic acid)	Glu	$^-O_2CCH_2CH_2$	阴离子 R 基团，与 M 离子键合
天冬氨酸(Aspartic acid)	Asp	$^-O_2CCH_2$	阴离子 R 基团，与 M 离子键合
赖氨酸(Lysine)	Lys	$^+H_3N(CH_2)_4$	阳离子 R 基团①
精氨酸(Arginine)	Arg	$^+H_2N{=}C(NH_2)NH(CH_2)_3$	阳离子 R 基团①
酪氨酸(Tyrosine)	Tyr	$HO(C_6H_4)CH_2$	极性，但没有离子化，与 M 离子键合
丝氨酸(Serine)	Ser	$HOCH_2$	极性，但没有离子化①
苏氨酸(Threonine)	Thr	MeCH(OH)	极性，但没有离子化
天冬酰胺酸(Asparagine)	Asn	H_2NOCCH_2	极性，但没有离子化
蛋氨酸(Methionine)	Met	$MeSCH_2CH_2$	软亲核试剂，与 M 离子键合
半胱氨酸(Cysteine)	Cys	$HSCH_2$	与 M 离子键合②
组氨酸(Histidine)	His	$C_3N_2H_4CH_2$	与 M 离子键合③

注：列出了 pH=7 时的主要质子化状态。

① 这些残基偶尔与金属离子键合。

② 也通过一个—CH_2S—SCH_2—基团与多肽相连。

③ 经咪唑的头基。



16.1

某些非极性的R基团倾向于位于蛋白质结构的内部，而另一些亲水性的则倾向于位于表面。有些R基团有足够的酸性或碱性，在生理pH(一般接近7)条件下能发生去质子化或质子化反应；这些使蛋白质的表面带有正电荷或负电荷。还有其他一些功能，比如肽链中的组氨酸残基通常可作为亲核试剂进攻酶的底物，或与存在的任何金属离子配位键合。类似地，半胱氨酸残基能通过与另一条链的半胱氨酸残基形成双硫键(RS—SR)而将两条肽链连接在一起，或者以金属硫醇盐($RS—ML_n$)的形式结合金属离子。使蛋白质具有活性的任何非多肽成分(比如金属离子或者有机小分子)称为辅因子(cofactor)。有时可能存在两种或更多紧密相关的蛋白质构象。具体采用哪种构象取决于蛋白质是否与底物或必需的辅因子结合。这样的"构象变化"可能控制着酶的激活或失活，或者对酶的性质加以修饰。一旦受热、加入尿素(破坏氢键网络)或盐，或使其处于天然构象能稳定存在的pH范围之外，蛋白质将失去其具有活性所必需的构象。这种情形将使蛋白质变性、失活。在某些例子中，当适宜的温度、离子强度和pH值条件具备时，变性的蛋白质可以重新正确地进行折叠。

439

16.1.2 金属酶

一半以上的酶结构中都含有金属离子，这些酶被称作金属酶(metalloenzyme)。在大多数情况下，金属对酶的功能是必需的，且往往位于活性中心，即进行生物化学反应的底物与酶结合之处。所有生物体的生长都需要某些"微量元素"。有些微量元素就是生物体内结合在其金属酶中的金属离子。在无机元素中，人们发现以下这些元素对于植物或动物的部分物种是必需的：Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、B、Si、Se、F、Br(?)和I。新的元素不时地被添加进这一名单中——例如，钛[4]将是可能加入的一个潜在候选者。此外，Na、K、Ca、磷酸盐、硫酸盐和Cl^-被大量地需要，而不再是微量水平。金属离子在核酸化学中也扮演着重要的角色。这些元素的生物化学被称为生物无机化学(bioinorganic chemistry)[1]。

16.1.3 模拟

除了单纯的生物化学研究，生物无机化学家也在尝试找出在生物系统中起作用的化学原理。结构和功能模拟就是这样的两个领域。在结构模拟

方面，其目标是制备能进行结构与光谱表征的小分子，比如金属配合物，用于与生物体系的物理测试结果进行对比。这可以帮助我们确定金属辅因子的结构、氧化态或自旋态。小分子配合物往往能够再现目标结构的许多重要物理性质。功能模拟研究正变得更为常见，其目标是在小分子化合物中再现目标结构的一些化学性质，据此来了解促进化学反应的结构特征。典型的化学性质包括金属中心的氧化还原电位或者它的催化活性。目前，采用“正确的金属与配体组合”重现目标体系催化活性的功能模拟还很罕见。许多所谓的模型使用了“不正确”的金属或配体，所以其能提供的相关信息更少。

440

16.1.4　分子识别

生物化学的一个关键原理是一个生物分子或结构能被另一个识别。一个底物与它特定的酶结合，激素与它的受体蛋白结合，或者药物与受体之间的结合，都是两个部分之间在形状、表面电荷和氢键方面互补的结果。正是这些造就了生物体令人惊讶的专一性。例如，酶只结合化合物的其中一个对映异构体，以及只有人类来源的外源蛋白能被适合的抗体（专一性结合蛋白）识别，而猴子的不行。

如果蛋白质通过氢键或者离子的作用选择性地识别并稳定一个反应的过渡态，那么该反应将通过催化而被加速，因为这时反应变得更容易达到过渡态。过渡态受到的稳定作用必须要比底物或者产物受到的更高，这样如图 16.1

441

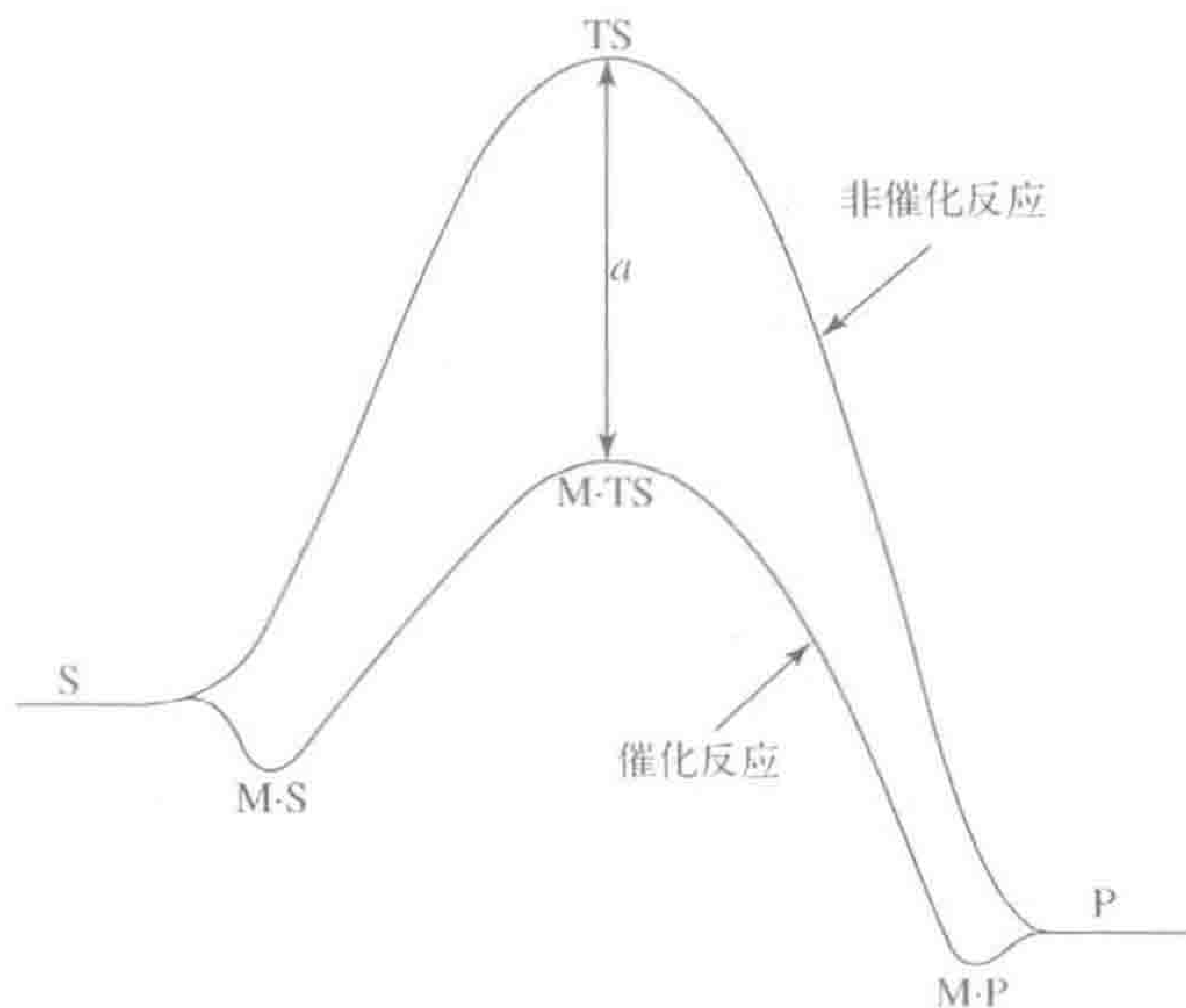
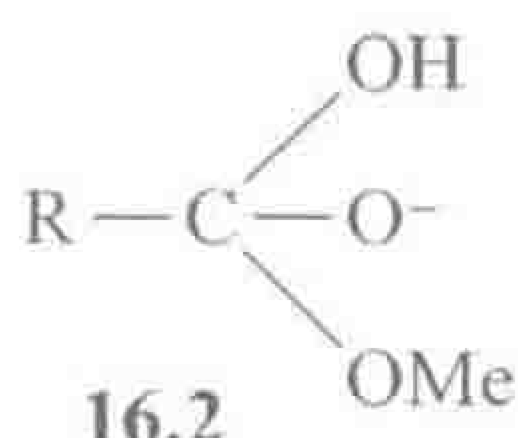
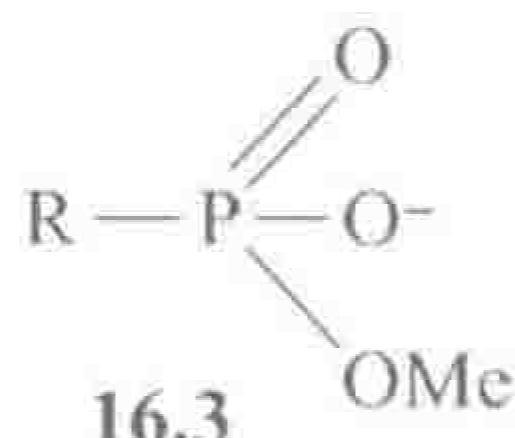


图 16.1　酶经常通过与反应过渡态（TS）比与底物（S）和产物（P）结合得更牢这种方式，使反应的活化能降低。与过渡态 TS 的结合能，用能量对反应坐标曲线中的 a 表示

所示能量曲线的低点和高点在能量上变得接近——能量曲线越平坦，反应越快。能催化酯类底物 RCOOMe 水解的酶应该能识别水进攻酯形成的过渡态 **16.2**。这种酶可能也可以结合该过渡态的类似物，例如对磷酸酯 **16.3**的结合要比对开始的酯类底物 RCOOMe 更牢固，从而抑制了酶的活性（毒化催化剂）。药物经常是特定标靶酶的抑制剂，通过这种方式发挥生理学效果。



16.2



16.3

16.1.5 辅酶

正如一系列反应可能需要一个特定的助催化剂，有时一系列酶也需要一个特定的辅酶（coenzyme）。例如一个含钴的辅因子辅酶 B_{12}，许多"B_{12}依赖"的酶都需要它来实现活性。

16.1.6 蛋白质结构

蛋白质的结构一般用晶体学方法获得。晶体结构数据不能揭示蛋白质中存在的任何金属的氧化态，对此我们通常需要对比蛋白质与模型配合物的紫外-可见光谱或者 EPR 光谱[5]。如果天然酶含有一个金属，例如 Zn^{2+}，不能得到有用的电子光谱或者是 EPR 静默的，那么有时可以用一个非天然的、但能提供更多光谱信息的金属如 Co^{2+} 来替代。

许多有趣的金属蛋白目前还没有用晶体学的方法进行表征，但是即使在没有合适晶体的情况下，也总是可以使用 X-射线衍射光谱进行研究。例如，金属的 X-射线吸收边（absorption edge）的精细结构（EXAFS①）[5]能够揭示配体原子的数目，以及是否是第一周期（N，O）或者第二周期（S）元素。X-射线光子从金属中驱除一个光电子，如果它具有从一个特定层（2*s*）使电子离子化所需要的某种最小的光子能量，那么一个吸收边就会出现在 X-射线吸收光谱中这一能量的位置上。当我们移向稍微高一些的 X-射线光子能量，这时由于 X-射线光子的能量略高于金属吸收边的能量，光电子离开金属原子时就带有某些小的残余能量。光电子的波长取决于 X-射线光子能量过量了多少。金属周围配体电子的反向散射也与波长有关，并且影响 X-射线的吸收概率。粗略地说，配位原子可以反向散射光电子波，通过这种方式产生相长或相消干涉从而提高或降低电

442

① 译者注：EXAFS，Extended X-ray Absorption Fine Structure，外延 X-射线吸收精细结构。

子离开金属原子的概率；导致 X-射线光子吸收的概率也相应地增强或者减弱。对 EXAFS 数据的解释并不完全是直接的，相当程度上是借助于测量模型化合物进行的。通常，M—L 之间的距离可以精确到 ±0.000 2 nm，但是对一个特定类型配体数目的测定就没有那么准确了(误差：±1)。边沿在 X-射线谱图中的位置(X-射线吸收近边结构，XANES)成为测定金属氧化态的一个通用方法。

在共振拉曼光谱中[5]，如果入射辐射接近金属离子的一个紫外-可见特征吸收，涉及紧邻金属化学键的拉曼散射会得到格外地增强。这种对活性位点附近的选择性在生物无机化学研究中非常有用，因为关键的吸收不会被蛋白质其他部位的大量吸收所掩盖。对于铁蛋白，穆斯堡尔(Mössbauer)谱[6]能够用于确定氧化态，有助于将 4-配位的金属与 5-配位和 6-配位的金属区别开来，以及将硬配体从软配体环境中区分出来。计算数据有助于解释穆斯堡尔谱和 X-射线光谱的数据。

16.2　辅酶 B_{12}

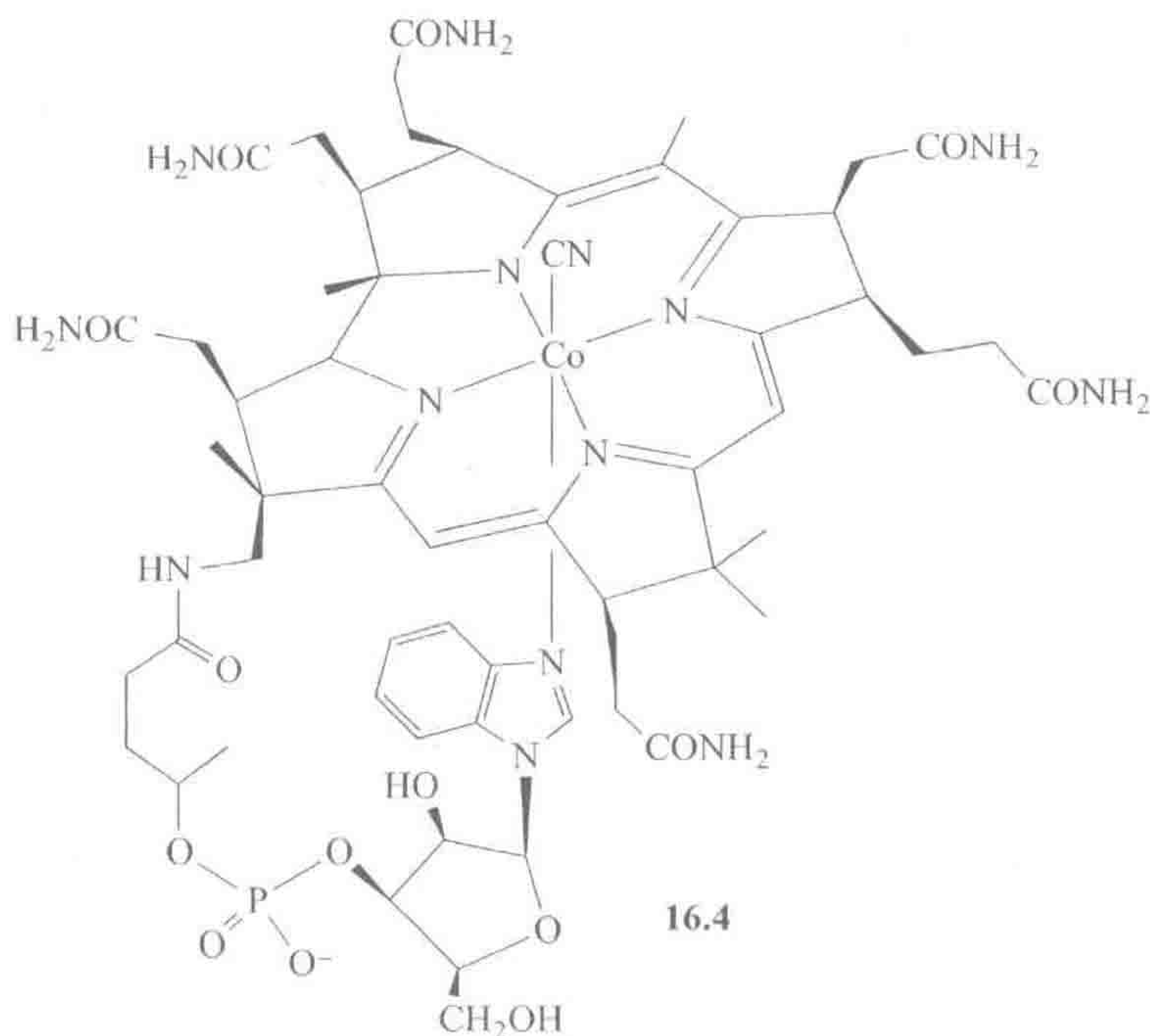
故事起源于二十世纪初人们的一个发现，即生的牛肝能用来治愈致命的恶性贫血[4]。1948 年，该活性成分即 B_{12} 最终被结晶分离出来，并在 1965 年由 Dorothy Hodgkin[6] 通过晶体结构衍射确定为 **16.4**。结构显示分子中的 Co(Ⅲ)以咕啉配位的八面体配合物的形式存在，其中咕啉是一个含四个氮的 15 元杂环 L_3X 型配体，占据了配合物的赤道平面。与咕啉相连的是一个侧链——一个一端是苯并咪唑的核苷酸环，在自由 B_{12} 中苯并咪唑部分作为轴向配体配位。当 B_{12} 结合到一个以其为辅因子的合适酶的特定位点处时，苯并咪唑部分会解离下来，在这种情况下能被来自酶的组氨酸咪唑基团取代。B_{12}(氰钴胺)的第六个活性位点在分离过程中被氰基占据。在细胞中存在着大量的其他配体，包括水(在水合钴胺素或 B_{12a} 中)、甲基(甲基钴胺素)或者腺苷基(**16.5**)。除了 B_{12a}，其他所有这些物种都含有一个 Co—C 键，这也是生物体中发现的第一个 M—C 键。

443

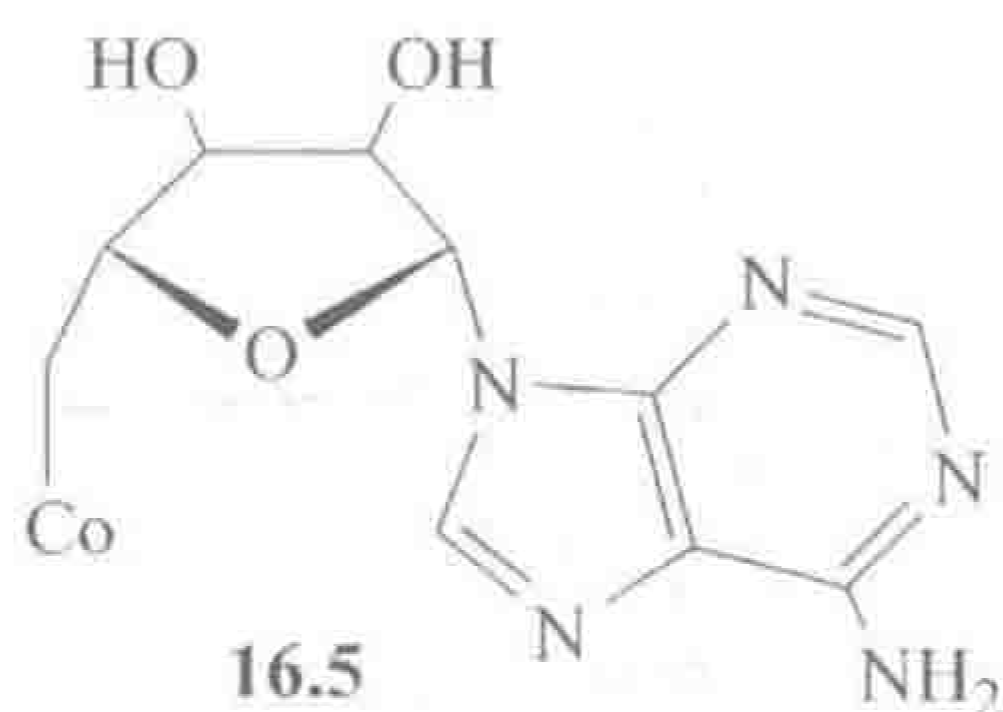
辅酶 B_{12} 与多种酶主要协同催化三类反应。在第一类反应中，相邻碳上的两个取代基—X 和—H 在异构酶(isomerase)或变位酶(mutase)的反应中发生相互置换。反应过程通式见式 16.1，一些特定的例子见式 16.2 和 16.4①。CoA 与钴没有任何关系，它只是辅酶 A 的生物化学符号，辅酶 A 是一种硫醇，能通过形成硫醇酯来活化羧酸。

444

① 译者注：原著可能有误，式 16.4 并不是变位酶或异构酶的催化反应。

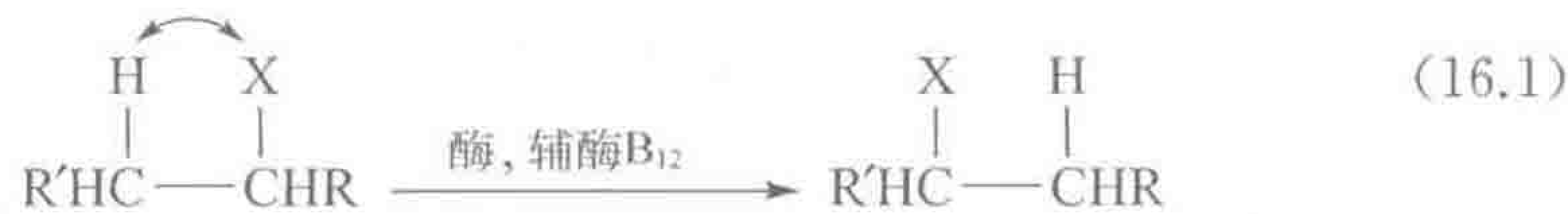


16.4

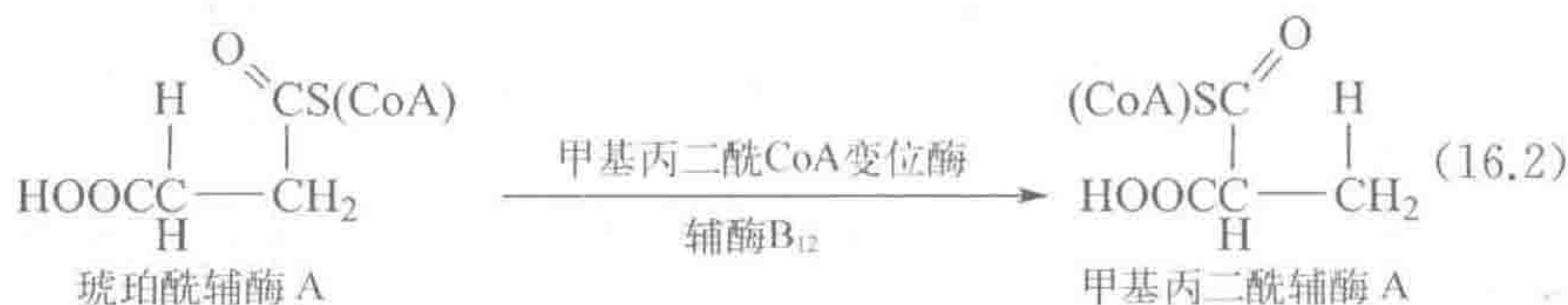


16.5



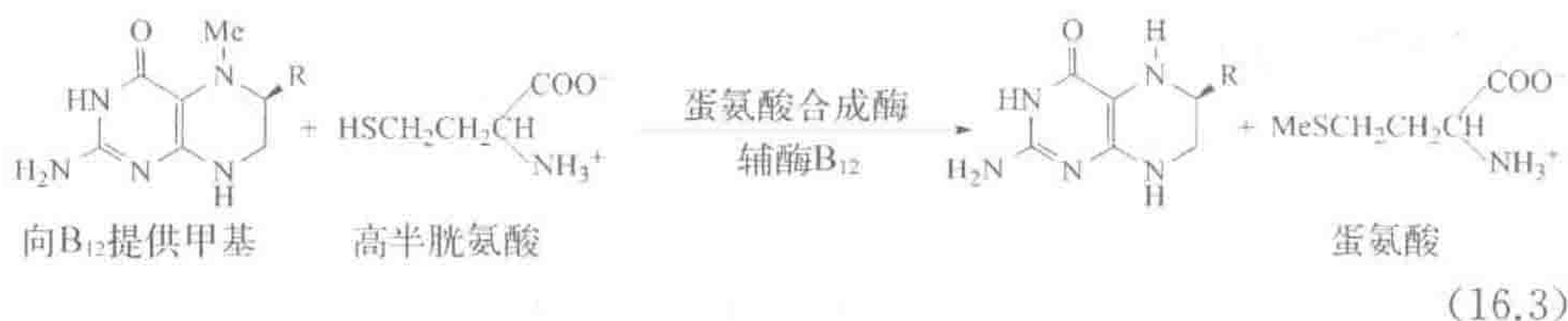


(16.1)



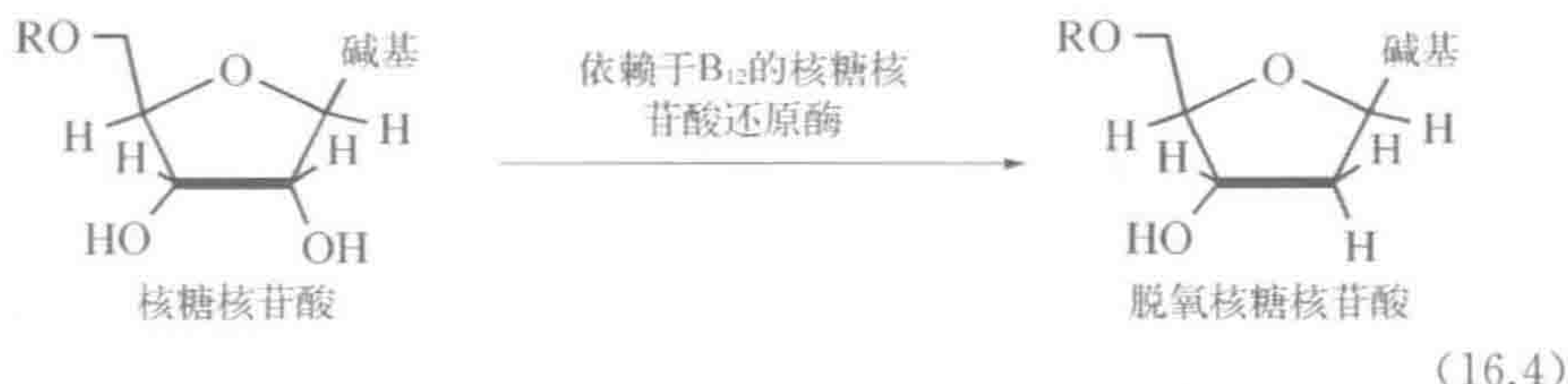
(16.2)

在第二类反应中，甲基钴胺素对底物进行甲基化，如使高半胱氨酸转化成蛋氨酸。



(16.3)

最后，B_{12}也作为一些核糖核苷酸还原酶的组分，参与了将合成 RNA 的核糖核苷酸的核糖环转化为合成 DNA 的脱氧核糖核苷酸的脱氧核糖环的过程，其反应路线图如式 16.4 所示。



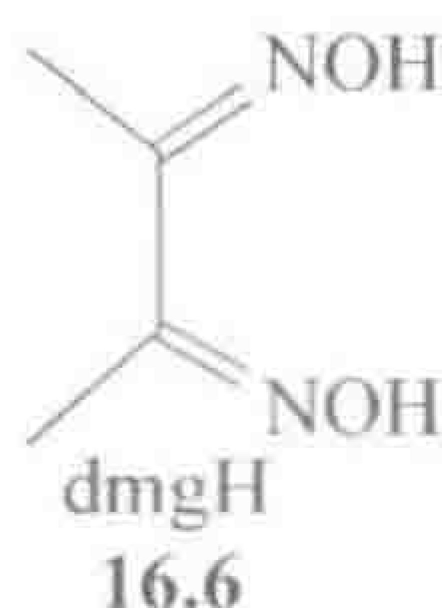
(16.4)

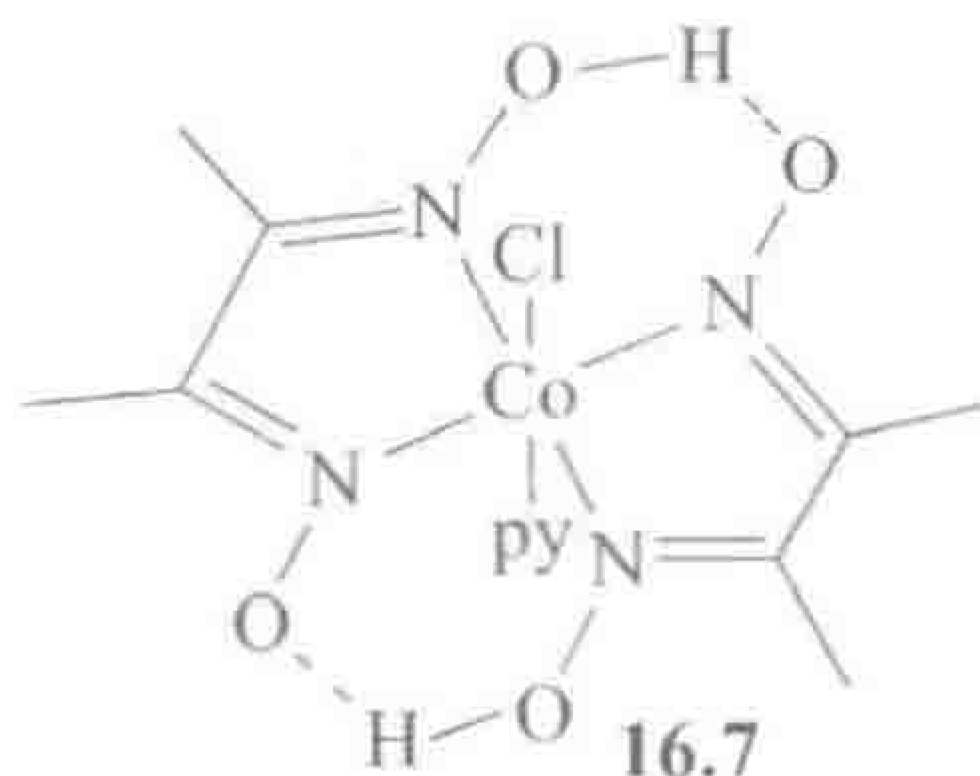
生物体对辅酶 B_{12}的需求量很少，例如人体中平均含量为 2～5 mg，人体缺乏辅酶 B_{12}的征兆是贫血，不能有效地生成血红细胞。这种贫血不能用治疗普通缺铁性贫血的方法来成功治愈，这也是为什么称为“恶性”贫血的原因。

B_{12a}很容易被还原，首先被还原成 B_{12r}，然后还原成 B_{12s}(r 表示还原，s 表示超还原)。物理研究表明 B_{12r}含有五配位的 Co(Ⅱ)，此外通过与模型化合物对比，显示 B_{12s}含有四配位的 Co(Ⅰ)。B_{12s}状态被证明是目前已知的最强的亲核试剂之一，能与 MeI 或者天然的 Me^+供体 N^5-甲基四氢叶酸酯快速反应得到甲基钴胺素，而甲基钴胺素则可以将甲基转移到不同的底物上，如式 16.3 所示。

16.2.1　模拟研究

辅酶 B_{12}的这种化学性质是自然界所独有的，还是处于 5-氮配体环境中的钴的普遍性质呢？在二十世纪六十年代刚开始进行模拟研究时，人们认为过渡金属烷基化物只有在强场配体如 CO 或 PPh_3配位时才能稳定存在。通过对模拟体系进行研究，人们对此问题有了更深入的了解。早期研究显示，利用简单的配体丁二酮肟(dmgH)**16.6** 可以得到一系列 Co(Ⅲ)配合物(称为钴肟，cobaloxime)**16.7**，与自然系统中的辅酶 B_{12}有很多共同之处。其中，两个$[dmg]^-$配体模拟咕啉，吡啶模拟结合在轴向位置的碱，占据第六个位置的可以是烷基或者水。研究发现，当赤道位置的配体有部分、但不能太多的离域时，这些钴烷基化物可以稳定存在。在其他金属酶中常见的完全饱和配体或者广泛离域的卟啉体系均不容易得到钴烷基化物，但是 dmg 和咕啉都是合适的配体。第二个没有预料到的情况是，配合物具有较长链的烷基时，比如-Et 或腺苷基，也不容易发生 β-消除。我们现在知道这是因为在这个 18 电子体系中，赤道位置的配体阻止了与烷基成顺式的空配位的形成，而这样一个位点对于按照协同作用机理(7.5 节)进行的 β-消除反应是必需的。





446

从模型化合物钴肟的相应 Co(Ⅱ)和 Co(Ⅰ)还原态的行为中，人们对 B_{12r} 和 B_{12s} 态的性质也更为了解。像 B_{12s} 一样，Co(Ⅰ)形式的$[Co(dmg)_2py]^-$被证明是超强的亲核试剂，与 MeI 快速反应生成$[MeCo(dmg)_2py]$(式 16.5)，而 Co(Ⅱ)形式的则能在第六个位点与水键合。



$$[Co(dmg)_2py]^- + MeI \longrightarrow [MeCo(dmg)_2py] + I^- \qquad (16.5)$$

16.2.2 均裂机理

异构酶反应的机理开始于可逆的 Co(Ⅲ)—C 键均裂，生成 17e 的 Co(Ⅱ)“自由基”B_{12r}和腺苷基(Ad)自由基 $AdCH_2\cdot$。该碳自由基从底物 QH 上攫取一个 H 原子生成 $AdCH_3$和底物自由基 Q·，之后底物自由基进行 X 基团的 1,2-迁移(式 16.1)，接着从 $AdCH_3$上转移回一个 H 原子得到最终产物(图 16.2)。

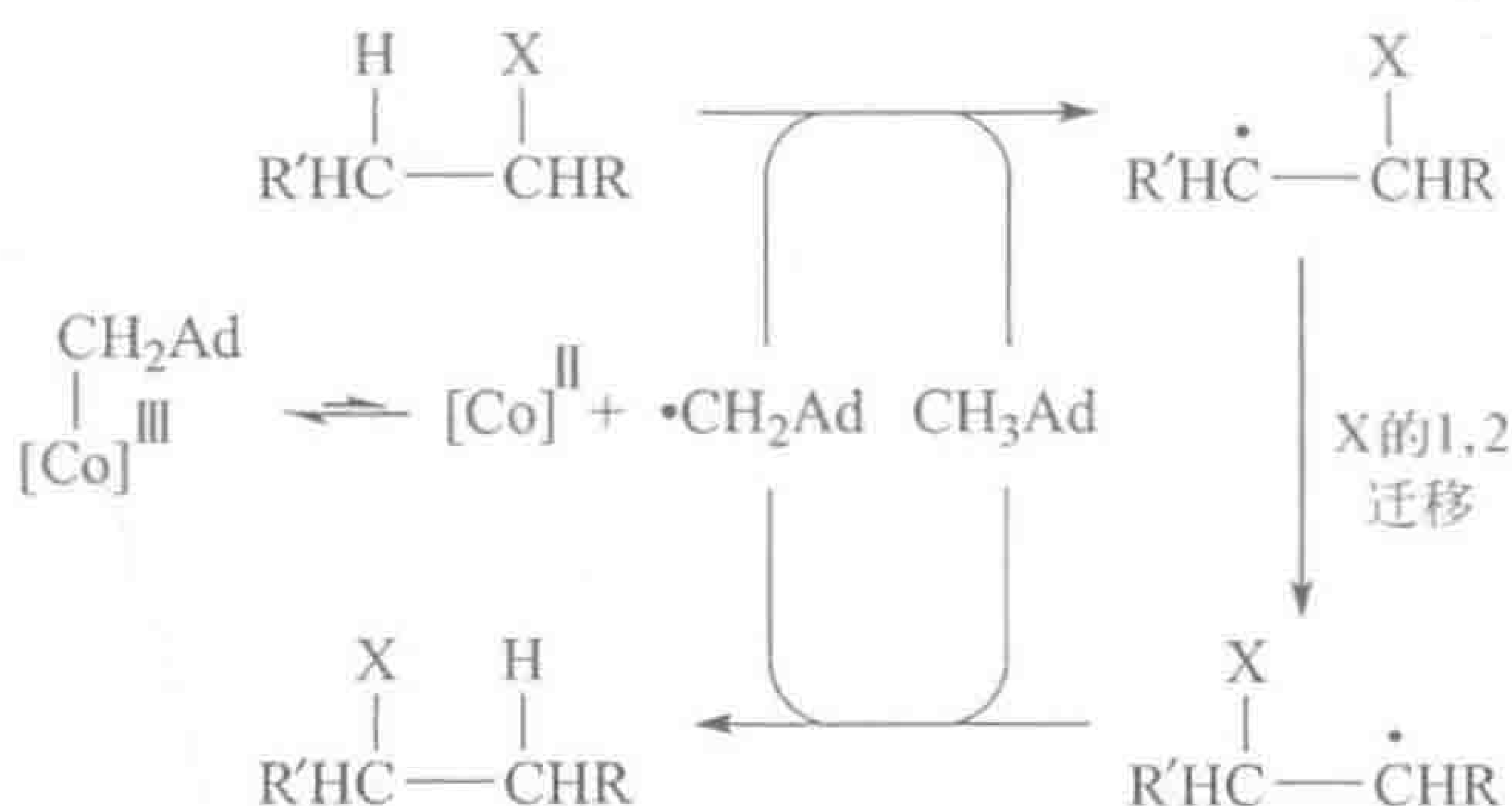
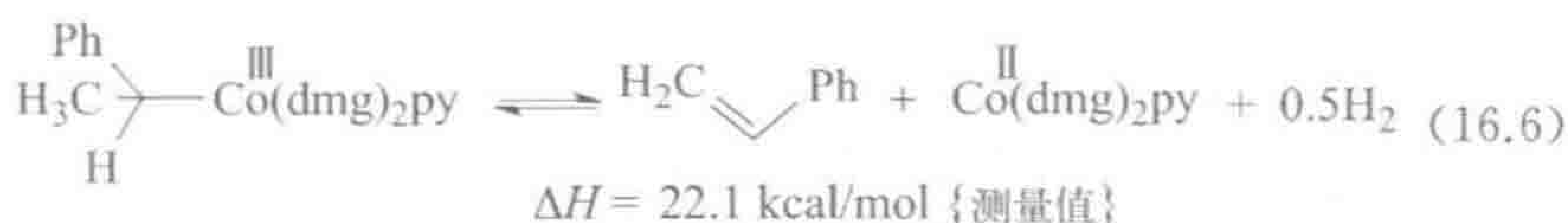
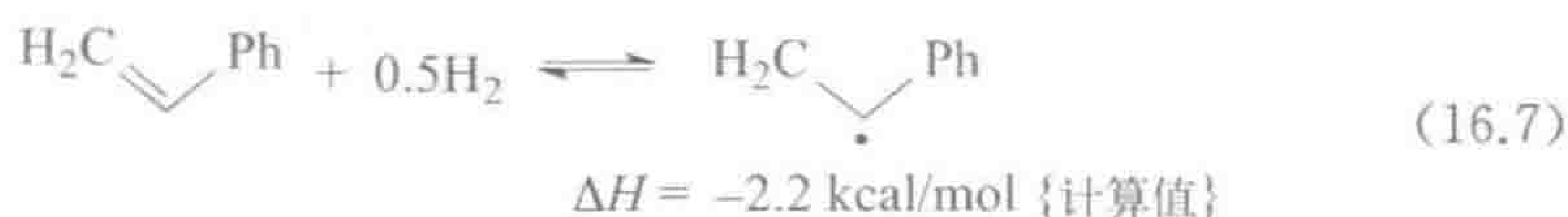


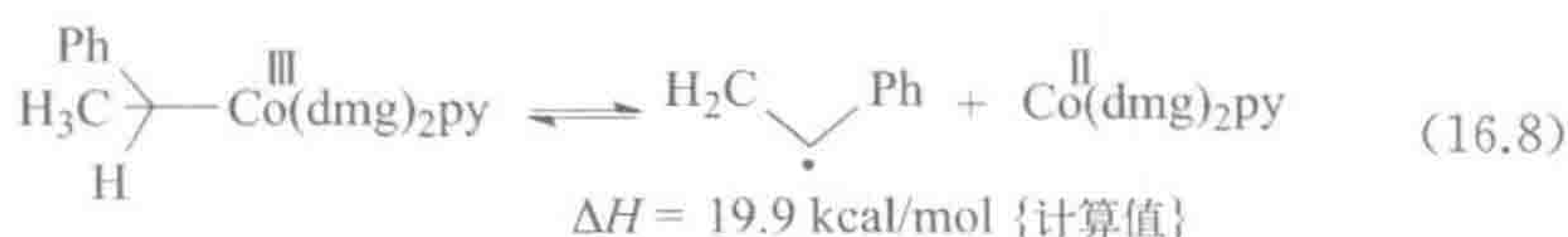
图 16.2 B_{12}依赖变位酶反应的机理。Ad 为腺苷基

这一机理意味着辅酶中的 Co—C 键不是特别强，因为它需要 Co—C 键必须以足够快的速率在温和条件下自发地均裂，以此来解释所观察到的 B_{12}依赖酶的快速转化率(~$10^2\ s^{-1}$)。Halpern[7]用两种方法估算了 B_{12}模型中通过式 16.8 定义的 Co—C 键的强度。第一种方法涉及测定式 16.6 的平衡常数。根据 ΔH 和 ΔS 值以及已知 $PhCH{=}CH_2$和 $PhCH\cdot{-}CH_3$的生成热，可以推算出式 16.8 的 ΔH 和 ΔS 值。

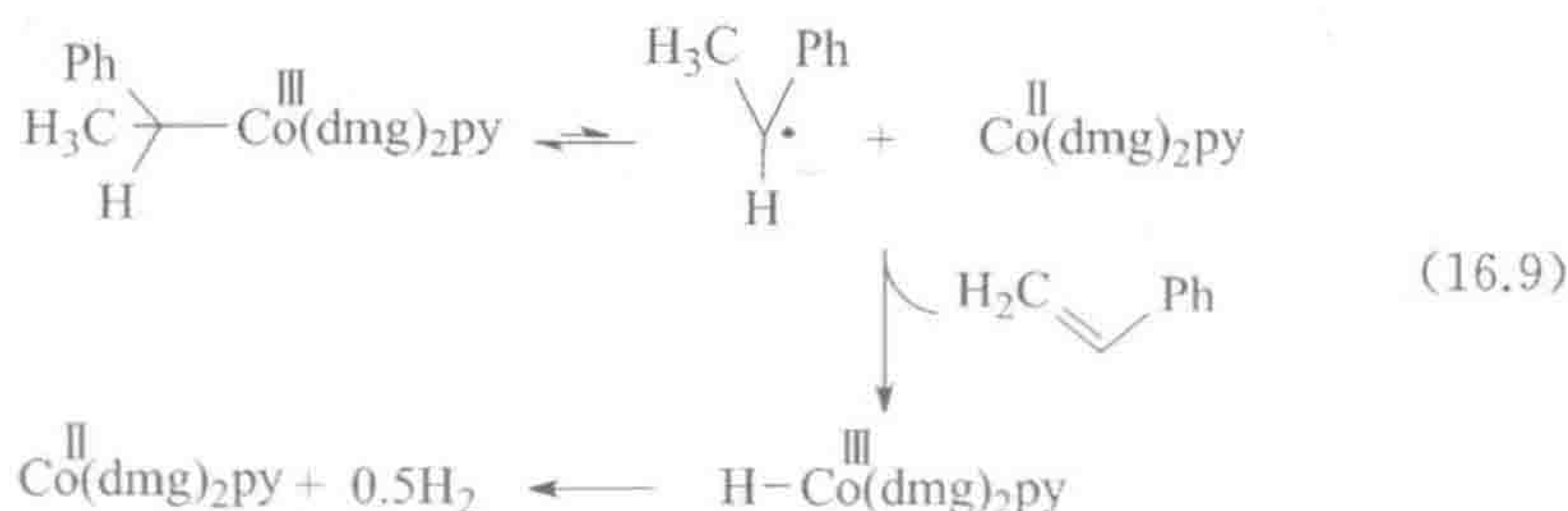


447





尽管式 16.6 看起来像是 β-消除反应，应该是由于在金属上缺乏 2e 顺式空配位而被阻止的反应，然而实际上该反应是通过一个不需要空配位的路径进行的：首先 Co—C 键发生均裂，然后 Co(Ⅱ)从所得碳自由基上夺取一个 H 原子(式 16.9)。



Halpern 所采用的第二种方法是利用水合 Co(Ⅱ)以形成$[Co(OH_2)_5R]^{2+}$的形式去捕获 Co—R 均裂生成的 R・中间体，这一均裂过程的 $\Delta H^{\neq}$ 就是 Co—C 键的强度。采用该动力学方法得到的 Co—C 键强度大约为 22 kcal/mol，非常接近前述测得的 Co—C 键强度～20 kcal/mol。额外的 2 kcal/mol 可能是均裂反应的活化能。将同样的方法应用于辅酶 B_{12}，得到 $Co—CH_2R$ 键的强度为 28.6 kcal/mol。这一数据用于说明 B_{12} 依赖酶的转化速率显然太高了，因为这样强的键的均裂速率应该比 $10^2\ s^{-1}$ 要慢得多。强的 Co—C 键是有必要的，这样一来辅酶只有在需要时才会释放出自由基。当辅酶与 B_{12} 依赖酶结合时，与酶结合的能量可能部分被用于使 B_{12} 的配位球面发生变形，从而使 Co—C 键的强度减弱；当底物也结合后，Co—C 键可能进一步变弱，这时 Co—C 键就能以合适的速率发生均裂了。

448

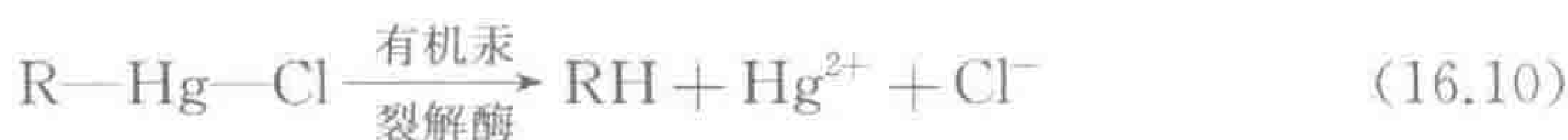
Halpern[8] 采用 Bu_3SnH 与相应卤代烃反应，通过在没有金属存在下单独制备假设的底物衍生自由基对重排步骤自身进行了研究。对于甲基丙二酰变位酶的反应，重排速率是 2.5 s^{-1}，只是中等程度地慢于酶的转化速率 $10^2\ s^{-1}$。这一小的差别可能是由于自由基与酶相结合，以使它保持有利于重排的构象。如果这样，Co—C 键的唯一作用就是可逆的均裂——其余的就是标准有机化

学的内容了。

16.2.3 生物烷基化和生物脱烷基化

甲基钴胺素在生物甲基化方面很重要，而生物甲基化自身在基因调控、甚至在癌症治疗方面非常重要[9]。在一些情况下，人们发现海水中的 Hg(Ⅱ)可以被细菌甲基化成 $MeHg^+$。由于这种物质是水溶性的，所以能被贝类吸收，然后变得对人类有毒[8]。海水中仅天然存在很少量的汞，但是污染会致其浓度上升。在日本的水俣湾就发生了一个涉及大量死亡的臭名昭著的事件，当地由于工业活动，异常高含量的汞被排放入海湾里。

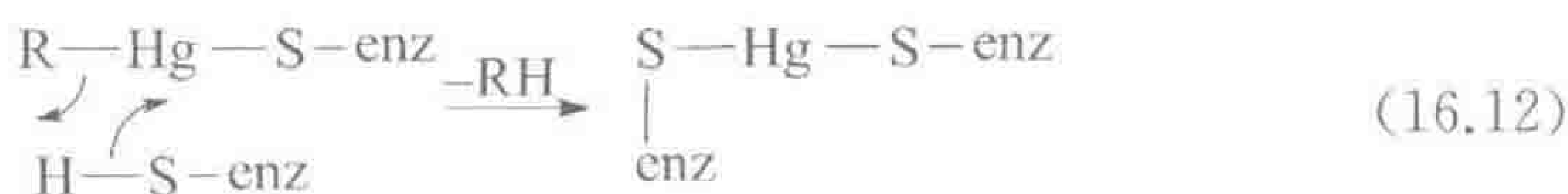
某些细菌中含有一对酶，即有机汞裂解酶和汞离子还原酶，可以通过式16.10～式16.13所示的过程使有机汞失去毒性。裂解酶使 R—Hg 键断裂(式16.10)，还原酶使 Hg(Ⅱ)离子还原为毒性较低的 Hg(0)(式16.11)，然后再通过蒸发而排出。在裂解酶还原(*Z*)-2-丁烯基氯化汞的过程中构型得以保持，且使用自由基探针未能引起自由基重排，这使人们猜测反应是按照 S_E2 机理进行的，反应中被还原蛋白质中的半胱氨酸 SH 基使相应键发生断裂(式16.12，enz 为裂解酶)。Hg^{2+} 还原为 Hg(0)的过程被认为是通过最初将 Hg^{2+} 移交给还原酶生成新的二硫醇盐、接着失去二硫化物的方式进行的(式16.13，enz′为还原酶)。

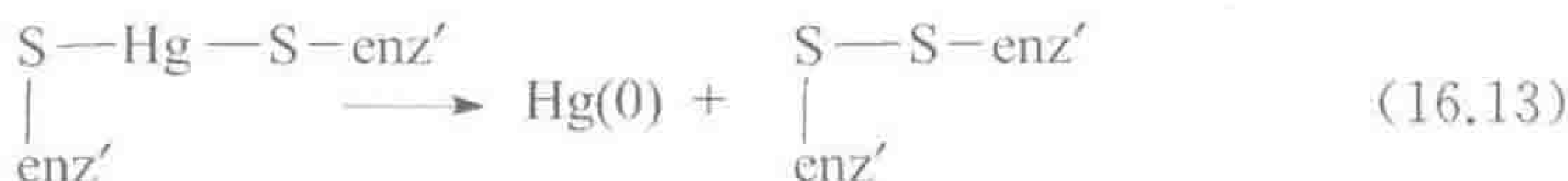


$$\mathrm{R{-}Hg{-}Cl} \xrightarrow[\text{裂解酶}]{\text{有机汞}} \mathrm{RH} + \mathrm{Hg^{2+}} + \mathrm{Cl^-} \qquad (16.10)$$



$$\mathrm{Hg^{2+}} \xrightarrow[\text{还原酶}]{\mathrm{Hg^{2+}}} \mathrm{Hg(0)} \qquad (16.11)$$





在没有 Hg(Ⅱ)时，这些 Hg 解毒酶的转录和合成会被调节蛋白 merR 抑制，merR 结合在 *mer* 操纵子的特定位置，该操纵子是一个抗汞的 DNA 编码序列。当存在 Hg(Ⅱ)时，它与 merR 蛋白的三个半胱氨酸残基结合。导致 merR 蛋白质以及所结合 DNA 的构象发生改变，从而启动裂解酶和还原酶的转录。通过这种方式，裂解酶和还原酶仅在需要的时候生成。

449

砷是另外一种可能带来麻烦的有毒元素。它存在于不同地方的地下水中，比如孟加拉国。在那里，砷会在水稻中富集。水稻受到这种特别的影响是因为它们生长在不流动的水中，而不像谷物生长在空旷的田地里，吸收的是纯的雨水。在十九世纪早期，有种绿色的墙纸以亚砷酸铜盐(Scheele's green，席

勒绿）为染料。在潮湿的环境中，霉菌如短尾帚霉（*Scopulariopsis brevicaulis*）可以通过辅酶 B_{12} 依赖的甲基化路径使亚砷酸盐转化为剧毒的 $AsMe_3$；在意识到该问题之前就有很多人因此生病。人们曾怀疑 1821 年被英国人监禁在圣赫勒拿岛的拿破仑就是这样突然中毒死亡的；另外一些人则指责英国人或者他的法国随从蓄意毒死了他[10a]，但是更主流的观点是认为他死于胃癌[10b]。

- 辅酶 B_{12} 是生物体中最行之有效的金属有机辅因子，可作为含碳自由基的来源以及甲基化试剂。

16.3　固氮

自古以来，从事农业生产的人们都知道某种植物的存在可以促进农作物的生长[11]。早期人们对这种现象充满迷人色彩的解释是与植物有关的肥沃女神的仁慈行为。事实上是：这些植物的根部被土壤的细菌所感染，一旦植物提供了必要的能量输入，它们就能通过一种金属酶即固氮酶（N_2ase）将大气中的 N_2“固定”成 NH_3。产生的氨不仅能作为肥料提供给宿主植物，同时也会扩散到周围环境中刺激庄稼生长。在化肥出现之前，几乎所有用于营养的氮都来自于生物固氮——而现在大多数都来自于式 16.14 所示的 Haber 过程。



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{多相 Fe 催化剂}} 2NH_3 \qquad (16.14)$$

450

早在 1930 年，人们就认识到钼存在于常见的 MoFe 型固氮酶中：铁和镁也是必需的。尽管有些固氮酶不含有 Mo，而是含有 V 和 Fe 或者仅含有 Fe，但 MoFe 固氮酶是迄今为止人们最了解的，因此以下除特别说明外均指这一类型。通常固氮酶释放出的唯一含氮产物就是氨，没有其他任何潜在的中间体，例如肼。此外，通过质子还原也释放出了氢气。像许多金属有机化合物一样，固氮酶对空气敏感，CO 和 NO 对它来说是很强的抑制剂。这可能是因为这些分子能配位在结合 N_2 的位点处，该位点是一个低价的 Fe－Mo 簇，即 FeMo－co（Fe－Mo 辅因子）。其他物质也能被有效地还原：例如 C_2H_2，但只能被还原到 C_2H_4；MeNC 被还原成 MeH 和 $MeNH_2$；以及叠氮离子被还原成 N_2 和 NH_3。乙炔的还原是固氮酶的标准分析方法，这意味着 VFe 固氮酶首先逃出了检测，因为它把 C_2H_2 完全还原成了 C_2H_6。

Mo 酶有两个成分：(1) 铁蛋白（相对分子质量 57 kDa 或者 57 000 Da），含有 4 个 Fe 和 4 个 S；(2) MoFe 蛋白（220 kDa，$\alpha_2\beta_2$ 亚单元），含有两种金属（2 个 Mo 和 30 个 Fe）。每种蛋白都含有 S^{2-} 离子（大约每个 Fe 对应一个）作为连接金属的桥联配体。MoFe 蛋白的“P 簇”是由两个 Fe_4S_4 立方烷共用一个

S 形成的 Fe_8S_7簇。N_2的结合位点，即 FeMo－co 簇，可以作为一个可溶的不含蛋白质的分子提取出来，它含有 1 个 Mo、7 个 Fe、9 个 S^{2-} 以及一个与 Mo 键合的高柠檬酸根。提取出来的不含蛋白质的 FeMo－co 可以恢复脱辅基酶蛋白(因缺少 FeMo－co 而失活的固氮酶)还原 N_2的活性，但是目前还没有 FeMo－co 的晶体结构，也没有合成的模型配合物能重新使脱辅基酶蛋白复原，并且恢复其活性。

完整固氮酶的晶体结构对清除围绕在这一体系周围的谜团起了关键的作用。FeMo－co 被证明是一个由三个硫离子连接起来的双立方烷结构(图 16.3)。尽管多年来模型研究都集中在 Mo 元素上，但 Mo 的六配位结构使它不太可能成为 N_2的结合位点。Mo 可能没有介入 N_2的结合说明了生物无机模拟化学的一个风险：生物体系得到的数据可能需要重新解释，这将改变早期模拟研究的重要性或相关性。目前，FeMo－co 附近残留物的系统性突变指出 N_2最可能的结合位点是簇合物中部凹陷的区域，该区域提供了以矩形排列的四个 Fe 原子[12]。

451

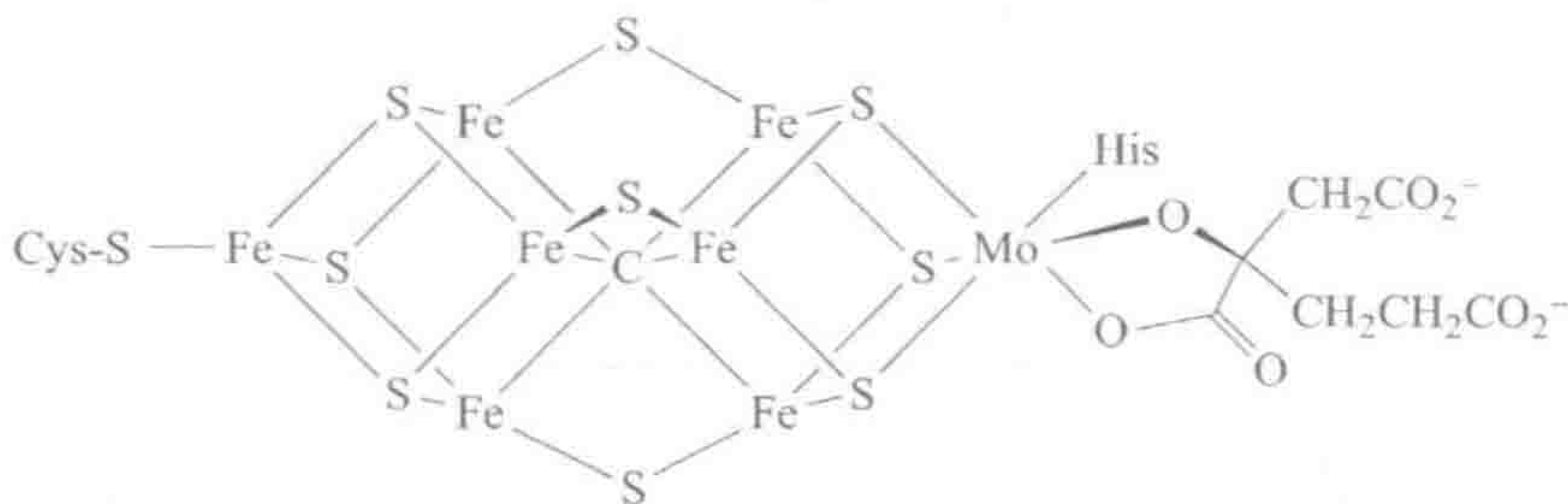


图 16.3　棕色固氮菌固氮酶中 FeMo－co 的结构

在结构优化的早期，簇合物的中心点被当成是空的，相应的结构建议该辅因子中的 6 个 Fe 原子具有不可能存在的很低的配位数 3，但是接下来的工作在簇合物的中心放了一个碳原子，使它毫无疑问地成了金属有机化合物[13]。

FeMo－co 簇并不是通过自组装形成，而是需要在结合进 MoFe 蛋白之前，在外部模板上生物合成得到。P 簇是通过在 MoFe 蛋白内部合并两个 $[Fe_4S_4]$簇来合成的。因此，生物体在合成这些簇合物的时候有相当大的麻烦，其他方面在生物学上仍是未知的[14]。

当提供 $Na_2S_2O_4$作为式 16.15 所需电子的非生物来源时，分离出的酶能还原 N_2和其他底物。尽管在生理条件下式 16.15 的总过程是放出能量的，但 Fe 蛋白仍然需要 5′-三磷酸腺苷(ATP)提供能量来克服 N_2还原的动力学能垒。Fe 蛋白从外部还原剂获得电子，并把电子传递给 MoFe 蛋白质，最初经过 P 簇，最终到达 FeMo－co。当没有 N_2时，固氮酶就作为氢化酶把质子还原成 H_2；事实上，甚至在 N_2存在时，也总是有 H_2生成。



$$N_2 + 8H^+ + 8e^- \xrightarrow{\text{固氮酶}} 2NH_3 + H_2 \qquad (16.15)$$

一旦 FeMo－co 从酶中被释放出来，簇合物就失去了还原 N_2 的能力，所以在全酶中（＝脱辅基酶蛋白＋辅因子）辅因子和多肽链之间的紧密联系一定是必需的。类似地，CO 通常是固氮酶的抑制剂，但是当 α 链的缬氨酸-70 转变成丙氨酸或甘氨酸，也就是用更小体积的 Me 和 H 基团来取代 ^{i}Pr 基团，这时 CO 能被还原成 CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_3H_6 和 C_3H_8 的混合物，类似于 Fischer-Tropsch 反应过程（12.3 节）[15]。如果上述的缬氨酸转变成异亮氨酸，即用更大体积的 ^{i}Bu 基团取代 ^{i}Pr 基团，这时只有 H^+ 才能进入位点并产生 H_2——其他所有底物都被排除在外。由于 α 缬氨酸-70 与 FeMo－co 中间凹陷部分相邻，这些结果成为底物的结合位点位于该区域的有力证据。

452

16.3.1　N_2 和 N_2 配合物

N_2 有很强的惰性，以至于在固氮酶使用的温和条件下它只能与很少的几个试剂反应。单质 Li 和 Mg 能将 N_2 化学计量地还原成氮化物。N_2 也能与大量的还原性金属配合物反应得到 N_2 配合物，我们现在已经知道超过 500 种 N_2 配合物，其中许多含有 Fe 和 Mo。在大多数情况下，N_2 以端基方式与金属结合，如 **16.8** 所示。N_2 和 CO 是等电子体，因此对这两个配体进行比较会很有用处。CO 的碳上有一个满填的 σ-孤对电子轨道，利用这一轨道与金属形成 σ-键；CO 的空 π*-轨道可接受金属的反馈。N_2 也有一个满填的 σ-孤对电子轨道，但比 CO 的相应轨道能量低，因为 N 的电负性比 C 大，所以 N_2 是弱的 σ-电子给体。尽管 N_2 的空 π*-轨道能量比 CO 的 π*-轨道低，更容易接近，但是它平均分布在 N^1 和 N^2 上，从而使得 M—N π* 的重叠反而比 M—CO 的更少，因为后者 π* 主要分布在碳原子上。结果导致 N_2 与金属结合的效率比 CO 的低。在两种 M—N_2 相互作用中，反馈键对分子的稳定最为重要，只有强 π-碱性的金属才能结合 N_2。由于 N_2 的两端是一样的，N_2 分子相对容易作为桥联配体连接两个金属（**16.9**）。如果反馈作用占主导，M—N_2 的末端 N 可以被质子化，将 N_2 还原成 M═N—NH_2 配合物。**16.10** 和 **16.11** 两种形式是真实结构的共振式。



端基

16.8



桥联

16.9



16.10



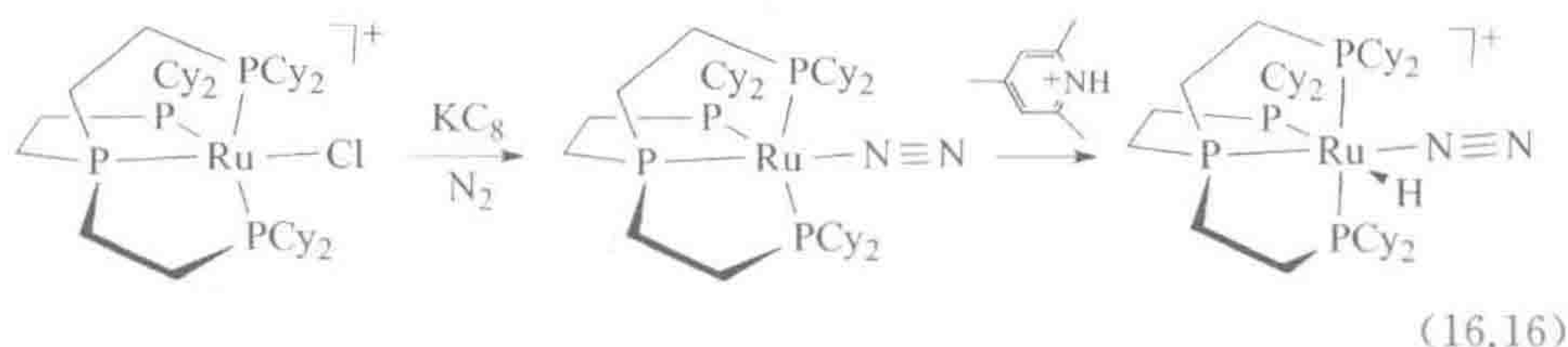
16.11

第一个公认的氮气配合物$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$，早在 1965 年人们尝试用

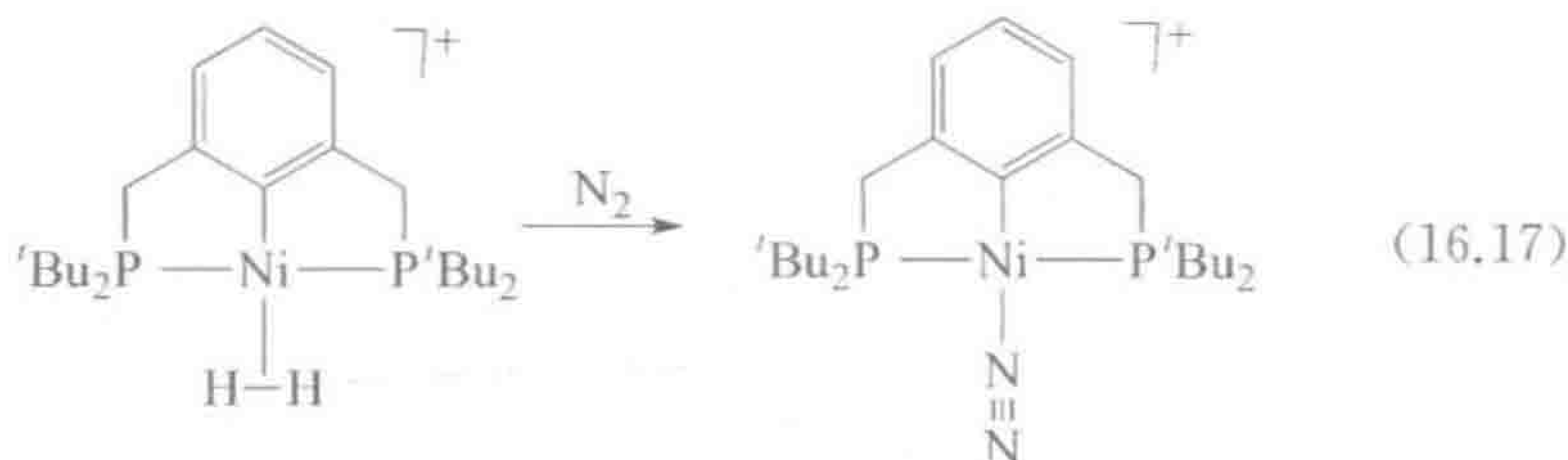
$RuCl_3$和肼合成$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$时就已分离得到。这说明避免忽视一个没有按照预期发生的反应是多么的重要。末端 M—N_2配合物中 N—N 距离(0.105～0.116 nm)仅与自由 N_2中的(0.11 nm)略微不同，此外在 1 920～2 150 cm^{-1}处有一个强的 N—N 键伸缩振动红外吸收。自由 N_2在红外光谱中没有振动吸收，但与金属结合后使分子极化(见 2.6 节)，N^1成为 δ^+而 N^2成为 δ^-。这不仅使 N—N 伸缩振动具有红外活性，而且还化学活化了 N_2分子。

453

通常的制备路线是在 N_2存在下还原膦配体取代的金属卤化物(式 16.16)[16]，用 N_2取代配位不稳定的配体[17]。



(16.16)

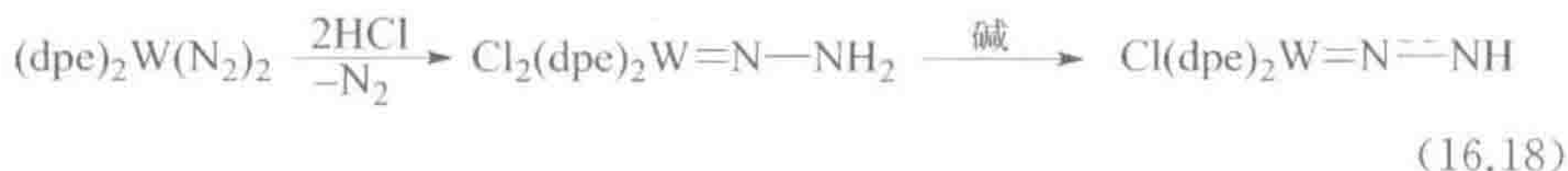


(16.17)

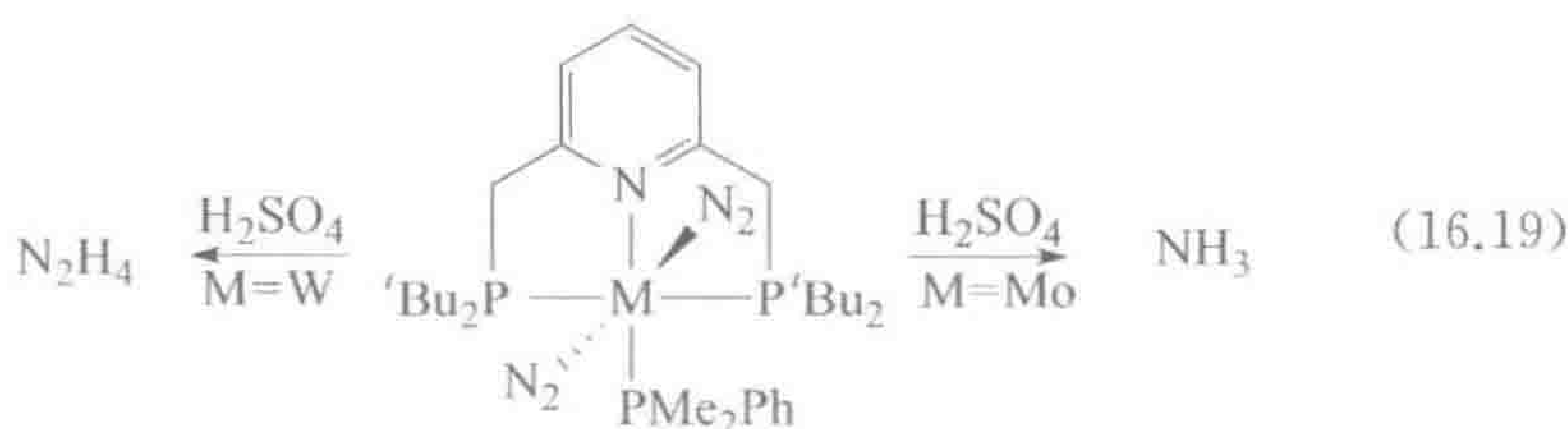
如式 16.17 所示，N_2通常可以取代 η^2- H_2；如果这是催化循环中与底物结合的步骤，那么就可以解释为什么固氮酶每还原 1 mol N_2 至少会产生 1 mol H_2。

16.3.2 N_2配合物的反应

只有碱性最强的 N_2配合物尤其是 Mo 和 W 的双(氮分子)配合物才能被质子化，如 Chatt 的经典工作所示[18]。根据具体的反应条件，可以得到各种 N_2H_x配合物，在一些例子中甚至可以得到自由的 NH_3和 N_2H_4(式 16.18 和式 16.19)[19]。作为高度还原的 Mo(0)和 W(0)配合物，当金属在上述反应过程中被氧化时显然可以提供 N_2所需的 6 个电子。在断裂如 N_2中这样强的化学键时，必须同时创造新的强化学键来补偿能量的损失。式 16.18 中，N≡N 三重键的失去通过形成两个 N—H 键和一个金属-氮多重键而得到补偿。



(16.18)



(16.19)

对于 N_2 的还原人们提出了两种竞争的机理。每种机理都包含了质子和电子加成到配位的 N_2 上，并伴随 N—H 的形成和 N≡N 键级从 3 到 0 的还原。D 机理需要先还原 M—N_2 配合物末端的 N，接着再还原 M—N_2 配合物中最靠近的 N；A 机理是在两个 N 原子之间轮流还原（图 16.4）。D 型的 Chatt 循环是基于对末端 M—N_2 配合物的化学研究提出的。然而对在酶中捕捉中间体的研究支持 A 机理[20]，因此在这种涉及簇合物结合点的情况下，末端 M—N_2 模型化合物方面的工作可能把大家引入了歧途。

454

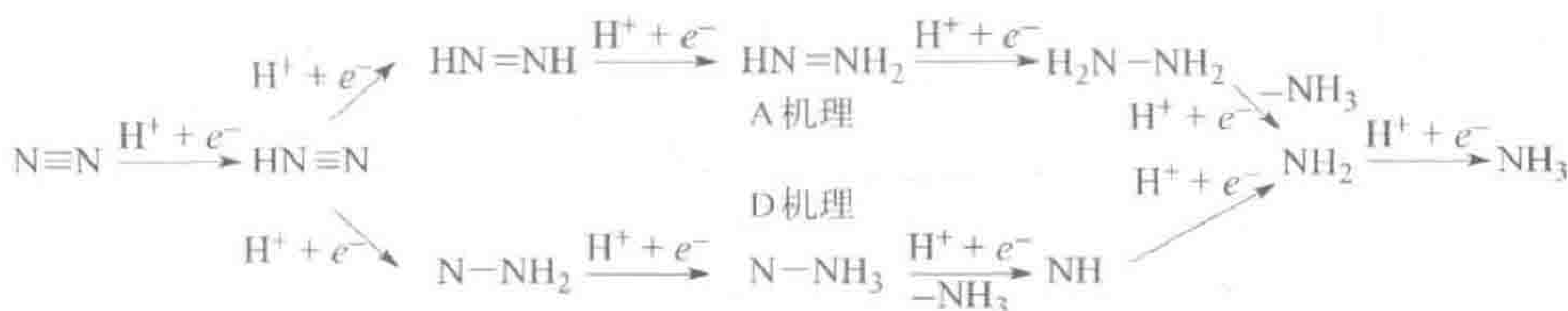
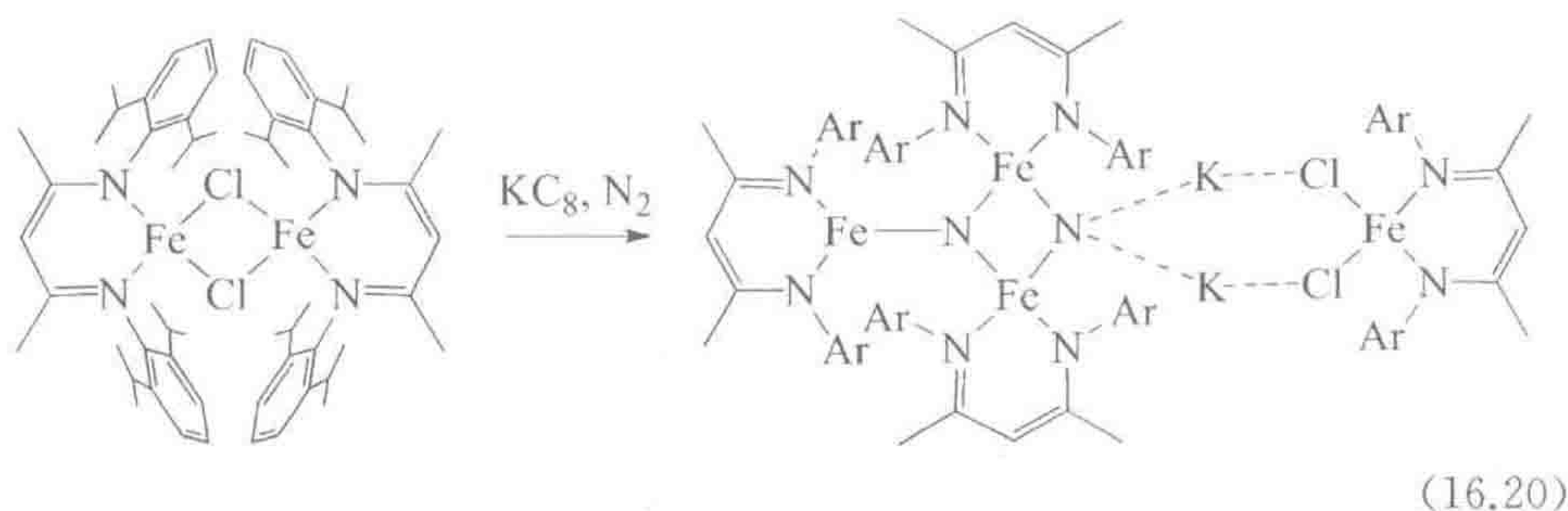


图 16.4　N_2 还原的两种假设。末端 D 机理可能适用于末端 M—N_2 配合物，而交替的 A 机理可能适用于固氮酶自己，即涉及与簇合物键合的情况。图中所有这些片段或者与单独的金属配合物配位，或者与像固氮酶这样的簇合物配位。

在 Schrock[21] 合成的 $Cp^*Me_3M{=}N{-}N{=}MMe_3Cp^*$（M=Mo 或 W）中，强的反馈作用使得 N_2 被有效地还原成酰肼四阴离子，正如 N—N 键的距离成为 0.123 5 nm(Mo) 所显示的。以二甲基吡啶盐酸盐作为质子源，以 Zn/Hg 作为还原剂，N_2 可以被还原成氨。在室温和一个大气压条件下利用钼催化剂 $LMo(N_2)$，N_2 也可以被还原成氨，其中 L 是三阴离子型大位阻三脚架结构的叔氨基$[\{3,5-(2,4,6-{}^iPr_3C_6H_2)_2C_6H_3NCH_2CH_2\}_3N]$。加入二甲基吡啶盐作为质子源，二（五甲基环戊二烯基）铬作为还原剂，能实现四个催化循环。N_2 在受立体保护的单钼中心被还原时，钼中心的价态在 Mo(Ⅲ) 和 Mo(Ⅳ) 之间循环。

455

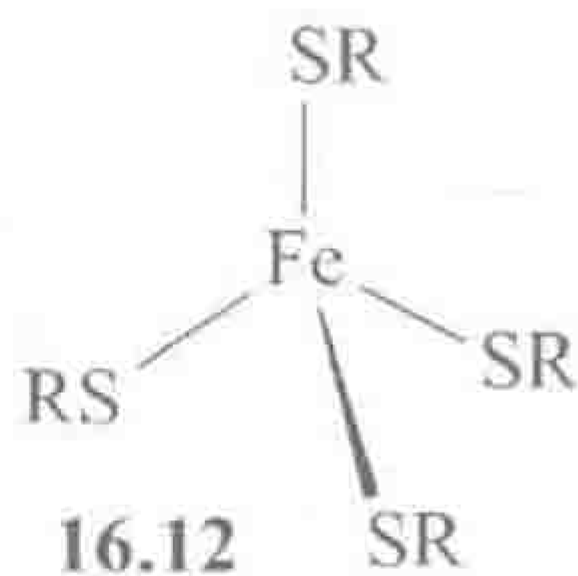
由于固氮酶中 N_2 的结合位点似乎是 FeMo-co 中部凹陷区域的四个呈矩形排列的 Fe 原子，最相关的模型系统可能是 Holland 的四铁配合物。在强还原剂 KC_8 的还原下，N_2 可以被分裂成如式 16.20 所示的两配位氮化物[22]。在 Haber 过程中，人们认为 N_2 在 Fe 催化剂表面被分裂成两配位的氮化物，所以这里可能与固氮酶有着机理上的相似性。



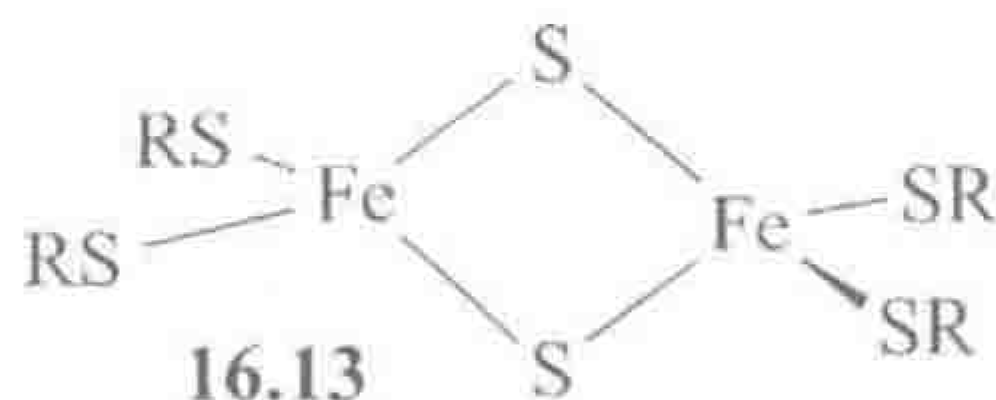
(16.20)

16.3.3 Fe-S 簇合物

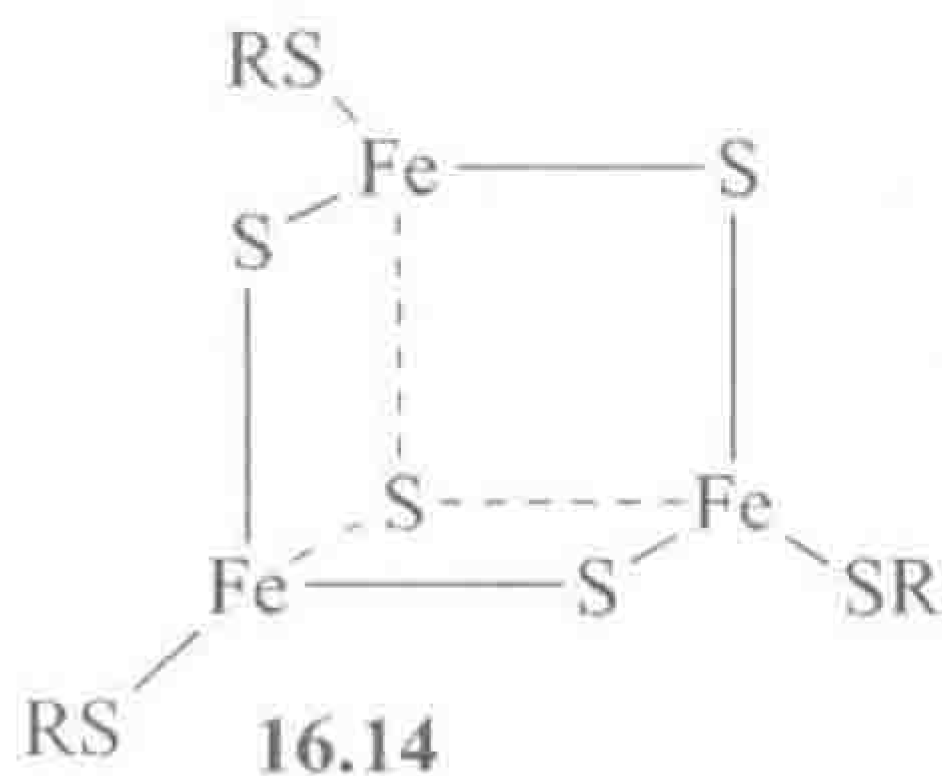
除了 FeMo-co 的结构，固氮酶结构中另一个令人吃惊的部分是其 P 簇的结构[23]。为了更好地理解这一结果，我们需要先简单了解一下铁硫蛋白。尽管不是严格意义上的金属有机物种，但它们确实具有一个软 S-给电子体的配位环境。确实如此，S-给电子体可以被看成标准金属有机化学中普遍使用的 P-给电子体的生物学类似物。结构 **16.12**～结构 **16.15** 显示了在这些蛋白质中识别出的一些主要的簇合物类型[24]。每种结构中，RS 表示半胱氨酸残基，金属或金属簇合物通过它与蛋白质链结合。结构中存在不止一个 Fe 离子时，通过 S^{2-} 离子将金属桥联起来。铁氧化还原蛋白含有 Fe_4S_4 或 Fe_2S_2 核，通过加入适当的硫醇与金属螯合，能完整地把这些核从酶中提取出来，得到可以进行完全表征的配合物。脱去金属的酶（脱辅基酶蛋白），通过简单地加入 Fe^{2+} 和 S^{2-}，可以再次恢复其活性。因此这些簇合物是可以自行组装的，也就是说，在适当的条件下将各组分（脱辅基酶蛋白＋金属离子；或者对于模型配合物，配体＋金属离子）混合后就能在溶液中生成这些簇合物。这一点与 FeMo-co 正好相反，后者无论是通过脱辅基酶蛋白和金属离子混合还是在模拟体系中将配体和金属离子混合均不能形成。在固氮的生物体中存在多种基因指导着 FeMo-co 的无机合成。



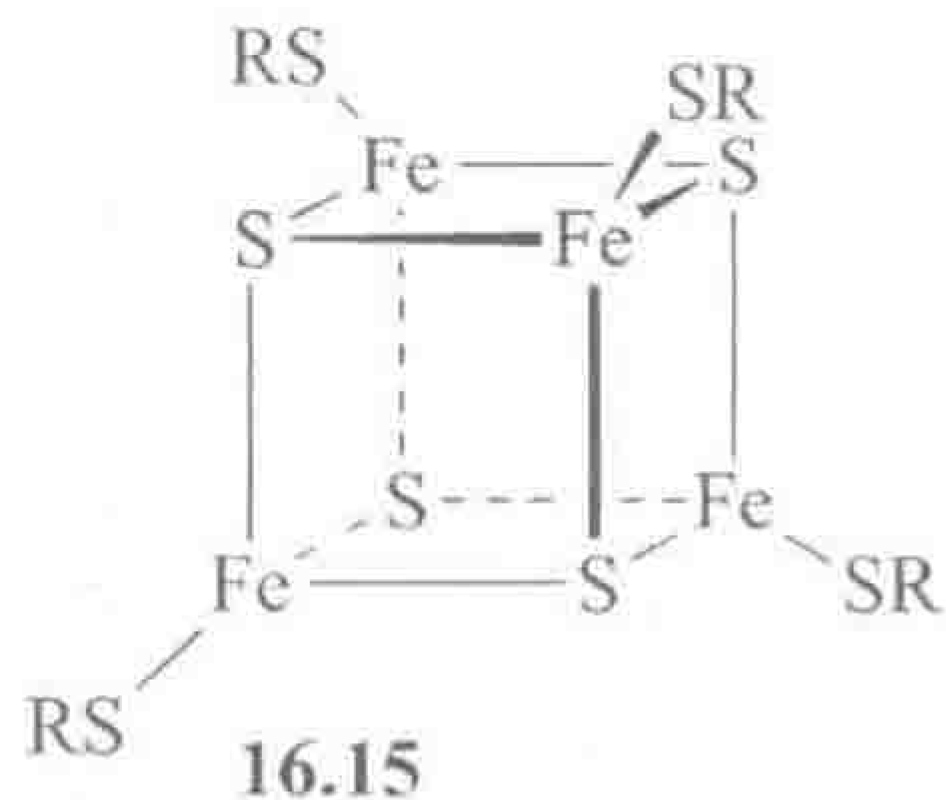
16.12



16.13

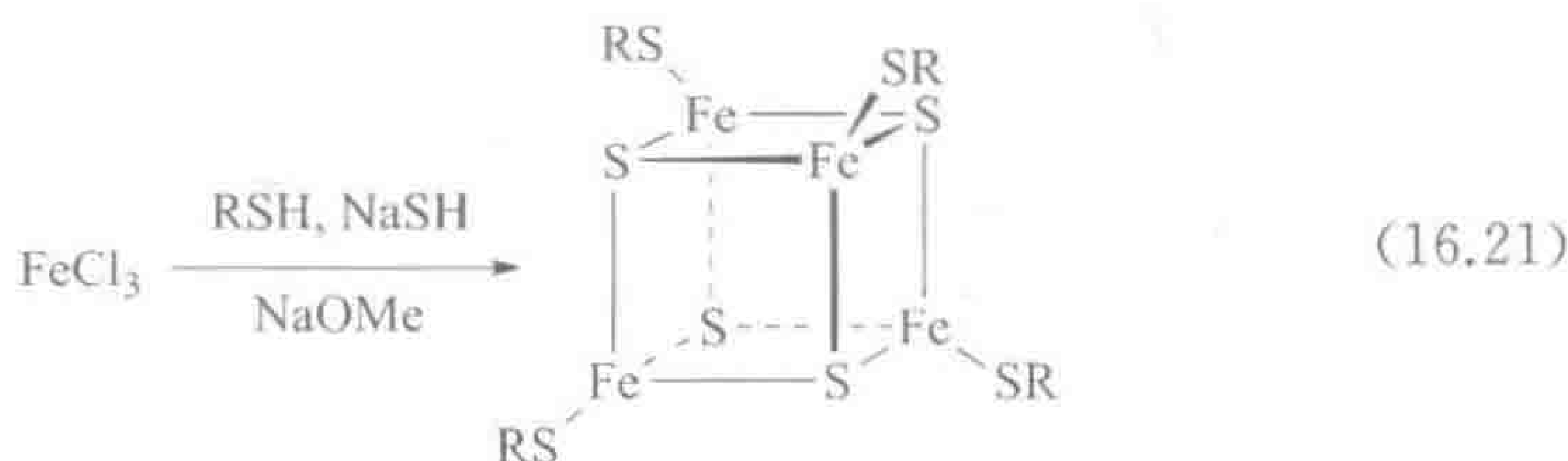


16.14

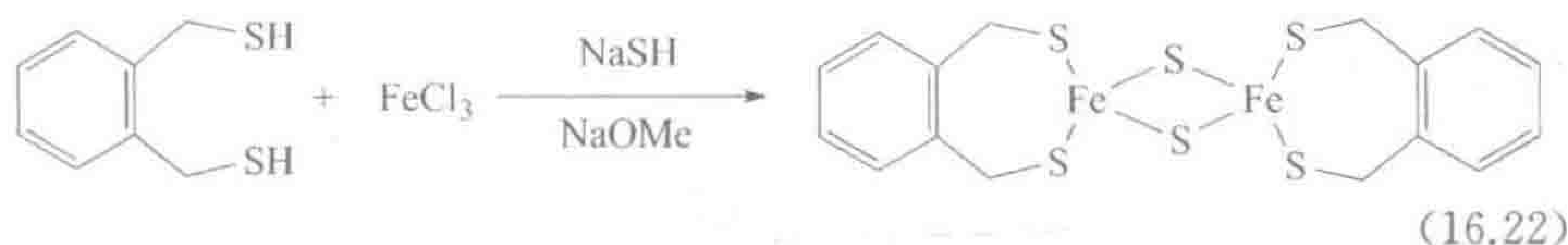


16.15

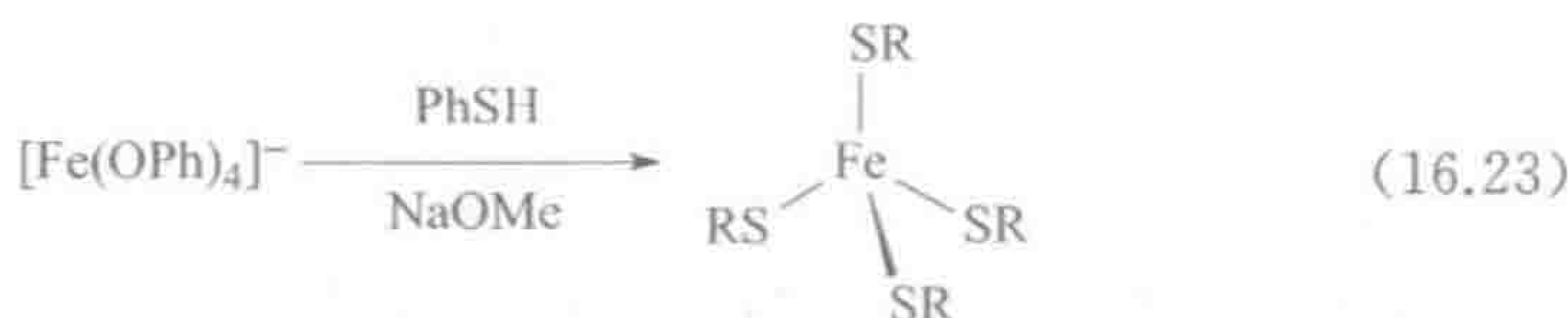
合成核心几何结构与天然 Fe－S 簇合物类似的模型金属配合物是可能的。一些反应的例子如式 16.21～式 16.23 所示。通常情况下，将氧化性金属如 Fe^{3+} 加入 RSH 中仅简单地导致氧化反应得到 RSSR，因此反应条件的选择很关键。Millar 和 Koch 发现酚氧基配合物通过式 16.23 所示的复分解反应可以得到 $[Fe(SPh)_4]^-$，这个看似非常简单的 Fe(Ⅲ)化合物，人们在相当长的时间内都无法合成它。尽管 S－给电子体是个软配体，但由于其高的成桥趋势，围绕 S－给电子体的研究往往比较困难。



(16.21)



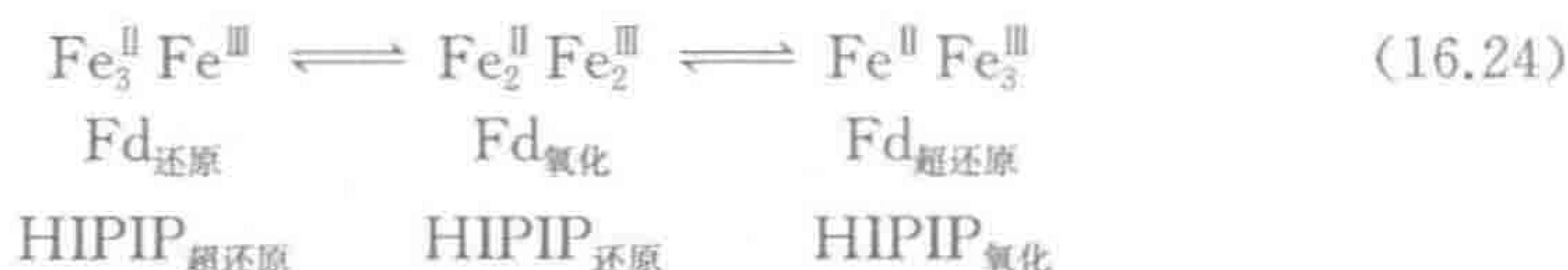
(16.22)



(16.23)

自然体系中金属的氧化状态可以通过将其在氧化和还原状态时的光谱性质与合成的模型配合物的相应性质进行对比而加以确定；而通过电化学手段，后者可以得到各种希望的氧化状态。结果显示正如预期的那样单铁体系的氧化状态在 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)之间来回变化。双铁酶的金属中心在氧化状态时是$(Fe^{Ⅲ})_2$，在还原状态时是$(Fe^{Ⅱ})(Fe^{Ⅲ})$，其中混合价态物种的化合价呈束缚状态而不是离域状态。同样也存在超还原状态$(Fe^{Ⅱ})_2$，但该状态可能在生命体系中并不重要。四铁蛋白质的金属中心，其氧化状态在$(Fe^{Ⅱ})_3(Fe^{Ⅲ})$和$(Fe^{Ⅱ})_2(Fe^{Ⅲ})_2$之间变化，如铁氧化还原蛋白(Fd)中的情况。有一类四铁蛋白质具有非常高的氧化电势(HIPIP 或者高电势铁蛋白)，因为该体系在$(Fe^{Ⅱ})_2(Fe^{Ⅲ})_2$和$(Fe^{Ⅱ})(Fe^{Ⅲ})_3$之间变化。

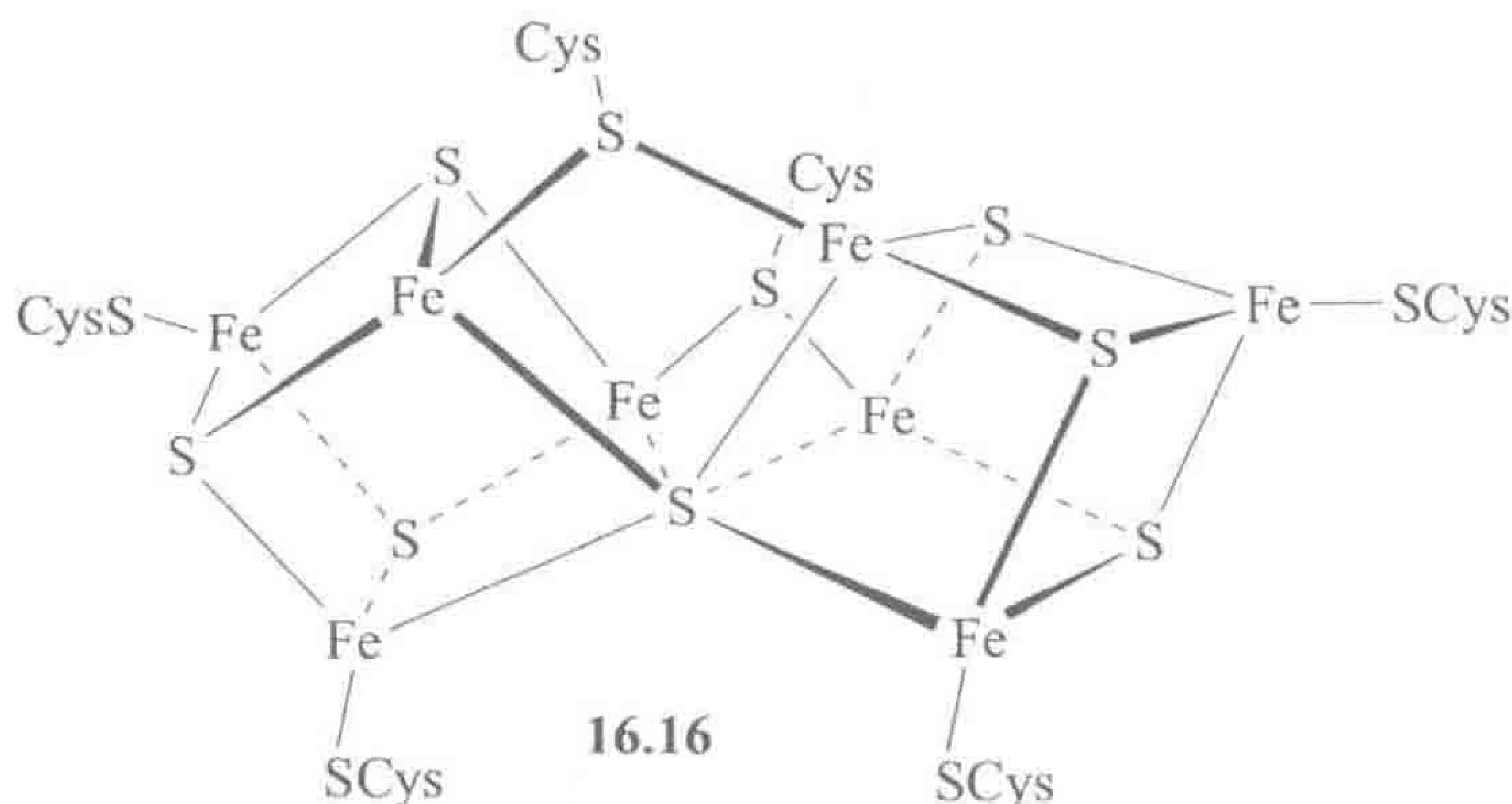
457



(16.24)

固氮酶的晶体结构，除了显示 FeMo－co 的结构外，还显示了 P 簇的结构(**16.16**)，其由一对通过一个顶角 S^{2-} 离子和两个半胱氨酸硫醇氧基桥基相连

的 Fe_4S_4 立方烷组成。这样独特的结构可能是为了调整 P 簇的电势，使它成为一个适合 FeMo－co 的给电子体。



16.16

16.4 镍酶

作为第一个(1926 年)被纯化和结晶的酶，脲酶在酶学中很著名[25]。当时，人们普遍认为酶的结构模糊不清而不能进行详细的化学研究，但是 James Sumner(1887—1955 年)认为脲酶的结晶性说明它是结构明确的单一物质。没有发现任何辅因子的事实让他得出了多肽本身具有催化活性的结论。直到 1975 年人们才证明每摩尔脲酶中存在两个必不可少的 Ni^{2+}。因此 Sumner 的结论中关于酶的催化活性并不总是需要辅因子的部分是正确的；我们现在知道，脲酶并不是支持该结论的一个有效例子。直到二十世纪八十年代人们才认识到镍是金属酶中的一个重要催化元素。在氢化酶(H_2ase)、CO 脱氢酶(CODH)和 MeCoM 还原酶(MCMR)这三种酶中，都含有镍的金属有机结构。

458

16.4.1 古生菌

这一群的微生物包括产甲烷菌、嗜热嗜酸菌和盐杆菌，显著区别于所有其他的生命形式，因此被独立地归属于它们自己的王国——古生菌(*archaea*)[26]。这一名称从进化的角度表明它们是非常早期的有机体。它们古老的迹象之一体现在许多古生菌能依赖于简单的气体如 H_2 和 CO 或 CO_2 而存活，并以此作为能量和碳的来源，依赖于 N_2 通过固氮作用作为氮的来源。更高级的生物有着精密得多的营养需求，但是在古生菌进化时，如果真的有的话，极少数其他生命形式一定不得不真正依赖于水和空气生活。一种生命形式能够从 CO_2 合成自身所有的含碳组分称为自养生物(autotroph，来自于希腊文 autos(自己)和 trophē(养分))；如果需要其他 C_1 化合物如甲烷或甲醇，就叫作甲基营养生物(methylotroph)。

古生菌中含有丰富的 Ni 酶和辅酶，这一元素非常适合在厌氧环境中实现 H_2、CO、CH_4 和其他 C_1 化合物生物学利用的初始步骤。对于 H_2ase 和 CODH，相关路径涉及了活性位点的有机镍簇合物化学，而这些只是在最近才开始有较为详细的了解[27]。

16.4.2　CO 脱氢酶

CODH[28]可以实现两个在金属有机方面引起兴趣的反应（如式 16.26 和式 16.28）：将大气中的 CO_2 还原成 CO 的反应（CODH 反应，式 16.26），以及利用 CO、从类咕啉铁-硫蛋白（式 16.28 中所示的 CoFeSP）得到的甲基和辅酶 A（一种硫醇）合成乙酰辅酶 A 的反应（ACS 反应，式 16.28）。这些反应类似于我们之前看到的反应：水煤气转化反应（式 16.25）和 Monsanto 乙酸工艺（式16.27）。

459



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (16.25)$$



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (16.26)$$



$$MeOH + CO \longrightarrow MeCOOH \quad (16.27)$$



$$Me-CoFeSP + CoA + CO \longrightarrow MeCO(CoA) + CoFeSP \quad (16.28)$$

CODH 含有两个金属簇，分别用 A 和 C 表示。催化 CO 脱氢的活性中心在 C 簇上，它是一个能够使 CO_2 发生可逆还原反应的 $NiFe_3S_4$ 立方烷单元。合成乙酰辅酶 A 的活性中心在 A 簇中一个非常罕见的三核活性位点上（图 16.5）。Fe_4S_4 立方烷通过半胱氨酸残基的硫与一个四配位的 Ni 桥联，该 Ni 又通过两个半胱氨酸残基与平面正方形的 Ni(Ⅱ)中心桥联，后者还与多肽骨架上两个脱质子的肽键氮配位。Ni_p 通过与一分子水结合达到平面正方形配位结构[27]。

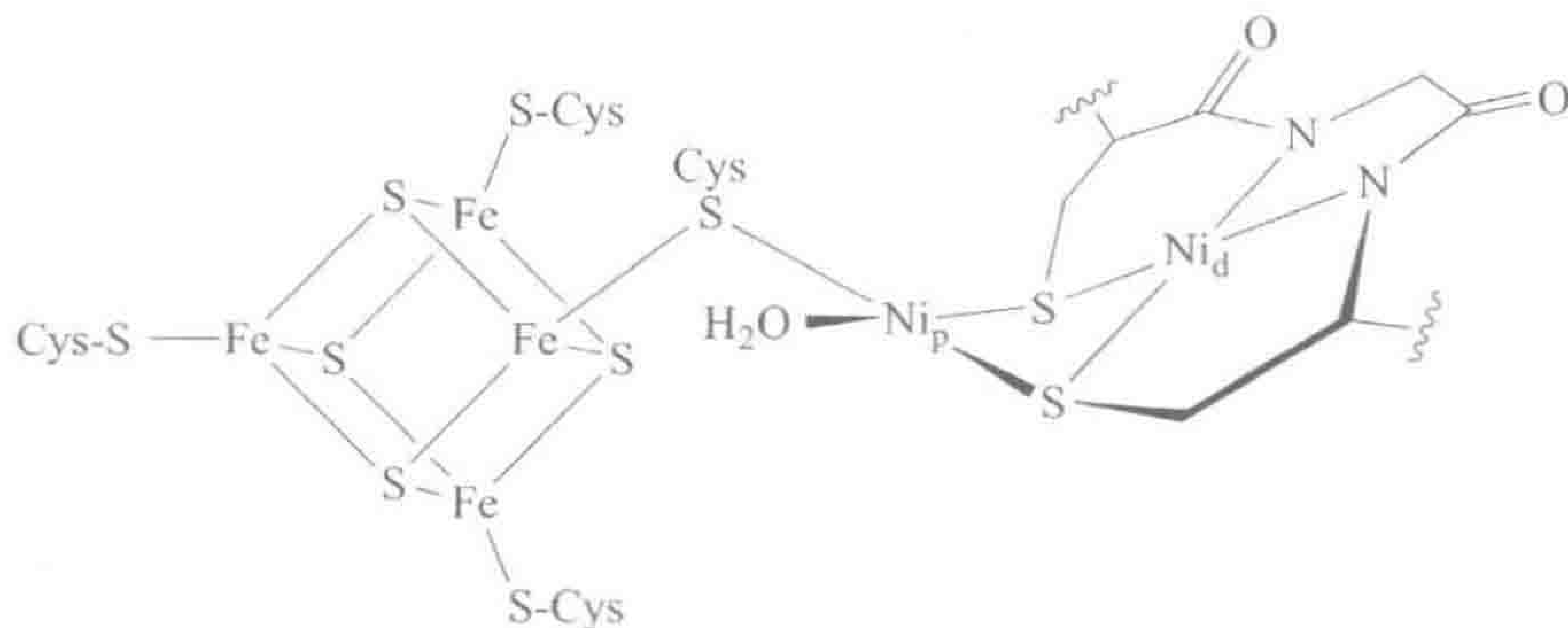


图 16.5　从 *Moorella thermoacetica* 得到的 ACS/CODH 的 A 簇合物。

在 CO 氧化的一种机理假设中[28b]，Fe—OH 亲核进攻相邻 Ni(Ⅱ)的羰基形成 Ni—COOFe 中间体，然后释放 CO_2。ACS 反应被认为是经由 CO 插入 Ni—Me 键形成 Ni—COMe 基团。该乙酰基随后被 CoA—SH 硫醇氧基亲

核攫取形成 CoA—$SCOCH_3$，即乙酰 CoA[29]。

16.4.3 甲烷化作用

牛消化系统中细菌甲烷的形成由于与全球温室气体释放有关而引起了关注，因为每年有 10^9 吨的 CH_4 通过这种方式释放出来，而甲烷是一种比 CO_2 更强的温室效应气体[30]。产甲烷菌将 CO_2 还原为 CH_4，并通过沃尔夫循环提取反应生成的自由能[31]。在最后一步中，甲基辅酶 M(**16.17**)在 Ni 酶甲基 CoM 还原酶(MCR)的催化作用下，被硫醇辅因子即辅酶 B(HS—CoB)氢解为甲烷。

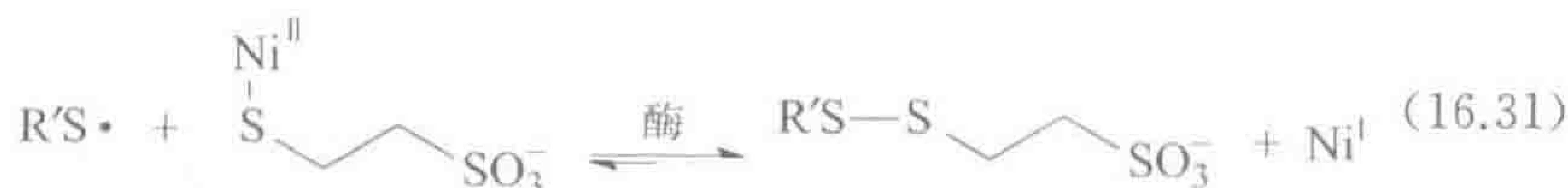


(16.29)

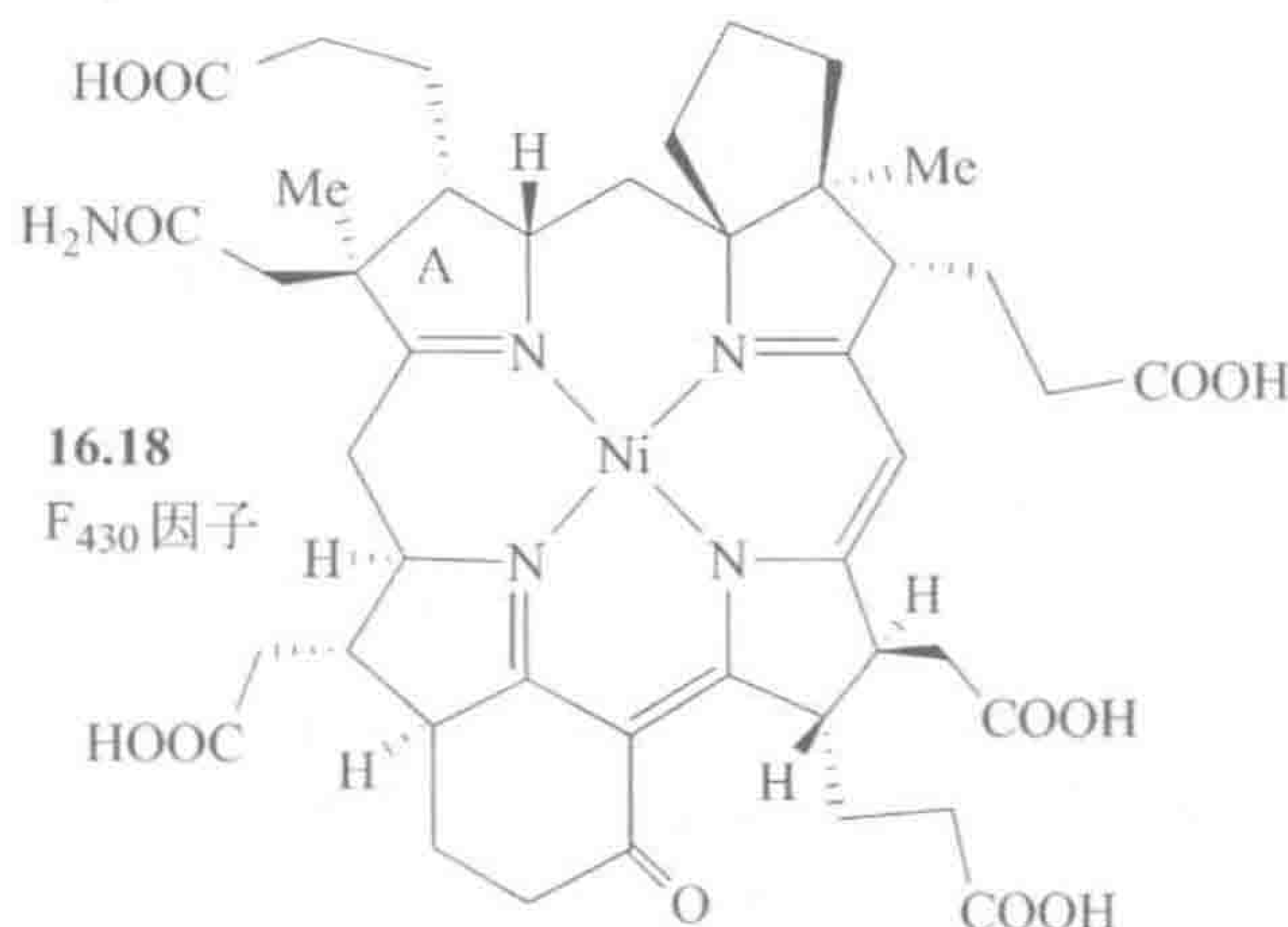
结合在 MCR 中的辅酶 F_{430} 因子(**16.18**)催化了式 16.29 的反应。甲基辅酶 M 与 F_{430} 中的 Ni(Ⅰ)形式结合可能导致了瞬间甲基自由基的释放，该甲基自由基立即被相邻的辅酶 B(CoB) HS—HTP 硫醇辅因子通过 H 原子转移猝灭而形成甲烷。所得到的硫醇自由基可能从 Ni 上攫取 CoM 硫醇氧基而使 Ni(Ⅰ)形式再生，同时得到观察到的 CoM—S—S—CoB 杂二硫化物副产物(式 16.30 和式 16.31)[32]。在真正令人印象深刻的甲烷 C—H 键活化中，甲烷的生成过程被证明是可逆的，也就是说，被标记的甲烷在温和的条件下可以被加回到甲基辅酶 M 上[33]。



(16.30)



(16.31)



16.18
F_{430}因子

Ni 的特性之一是它具有配位几何构型变化的优势，不像 d^6 离子一直是可靠的八面体，Ni 离子能采取多种的 4 -、5 -和 6 -配位几何构型，这一性质使早期的研究者非常迷惑，他们从相同的配体出发获得了黄色、绿色和蓝色的化合物。这种灵活性对于 F_{430} 可能十分重要，CoB—SH 与酶结合并诱导了涉及 Ni 配位构型改变的构象变化[34]。

461

16.4.4 氢化酶

通过催化式 16.32 所示的反应，氢化酶[36]允许某些细菌以 H_2 为能量来源茁壮成长，并让其他一些细菌通过将电子与 H_2O 中的质子结合释放出 H_2 来移除其过量的电子[35]。含镍的[NiFe]氢化酶是数量最大的一类氢化酶，但也存在只含铁的[FeFe]氢化酶以及非簇状的[Fe]氢化酶[37]。存在的金属离子的数目随所研究物种的不同而不同，但是[NiFe]或[FeFe]类氢化酶最小的辅因子组成是每一个酶中含一个 Ni—Fe 或 Fe—Fe 以及一个 Fe_4S_4 簇(式 16.32)。

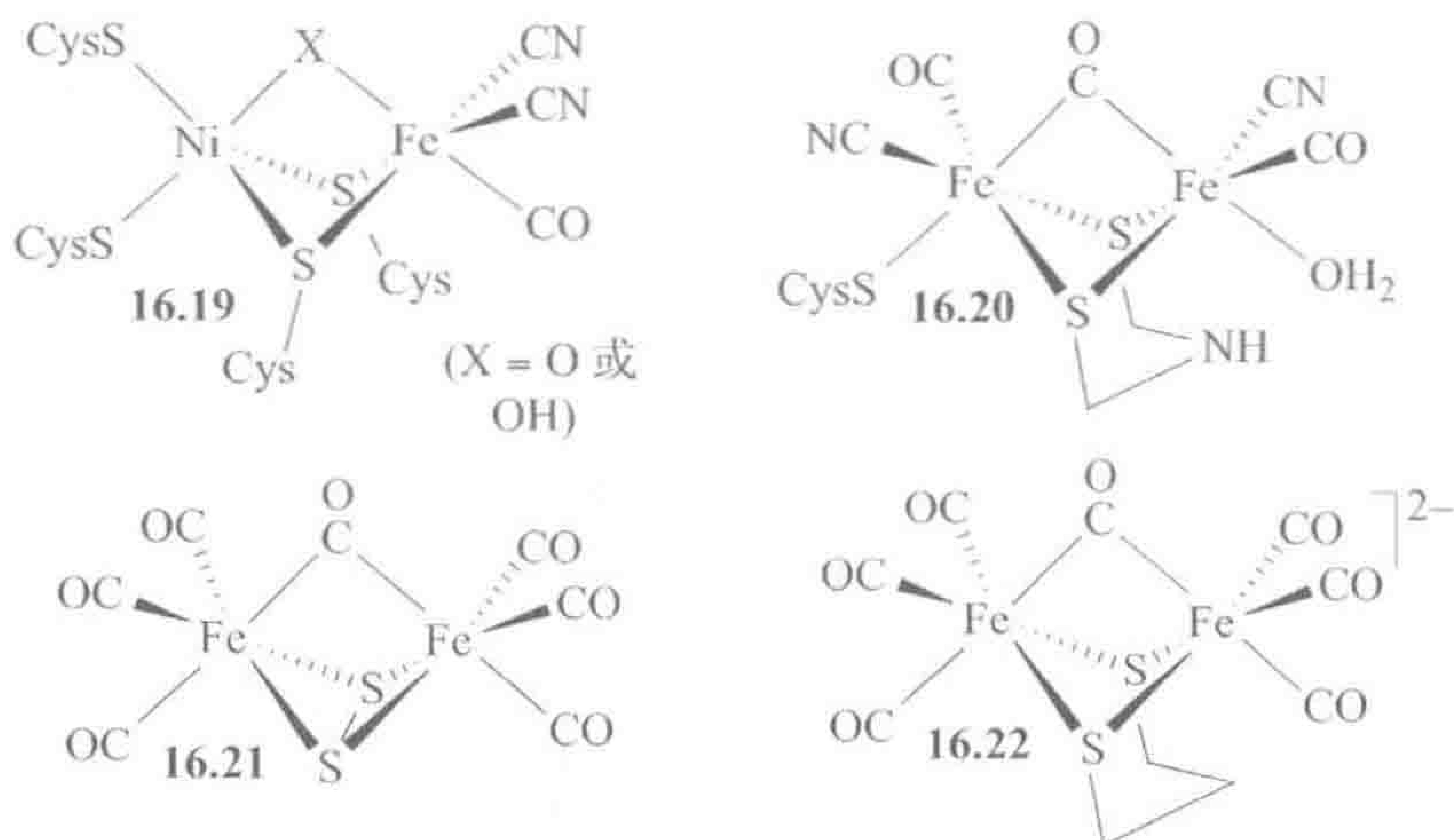


$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \qquad (16.32)$$

正如 X -射线晶体衍射和红外光谱所示[38]，所有三种氢化酶都具有金属有机的活性位点簇。巨大脱硫弧菌中[NiFe]蛋白质活性位点的簇结构如**16.19**所示，巴氏固氮梭菌中[FeFe]蛋白的 H 簇结构见 **16.20**。活性[NiFe]位点**16.19**中有一个四硫醇氧基镍中心，其与一个低自旋的二氰基铁(Ⅱ)羰基片段桥联，后者在生物体中是一个没有先例的配体组。在氢气中培养数小时后，桥联的氧或羟基，即 X 基团，以 H_2O 的形式被移除，使非活性的酶转变成有活性的形式。**16.20** 结构中有两个通过 CO 和 2 -氮杂丙烷- 1，3 -二硫醇氧基桥联的 Fe(CO)(CN)基团，从而将悬垂的 NH 基团定位在活性位点的附近。该 NH 基团被认为是局部的碱，在机理的关键步骤中对中间体分子氢配合物脱质子。其中一个 Fe 具有一个不稳定的配体，据推测可能是 H_2O，而 H_2 也许就结合在该处。理论研究[39]支持这样一个中间体的异裂，H^+ 可能转移到内部的碱上，例如氮杂硫醇基的氮孤对电子上。作为对生命起源的一个有趣猜测的一部分，铁的硫化物在深海火山口被 CO 溶解，并可能生成了 **16.21**，该配合物能被早期的蛋白质包含进去得到第一个氢化酶。在任何情况下，**16.21** 都是合成一系列具有氢化酶活性位点结构的配合物(如 **16.22**)的有用前体[35]。**16.22**中 Fe—Fe 之间的距离是 0.25 nm，与 EAN 规则要求的金属-金属键距离一致。

462

具有桥联 X 基团(X=O 或 OH)的没有活性的 Ni(Ⅲ)状态可能构成了机理的一部分，用于保护暴露于空气中的酶。具有催化活性的形式涉及 Ni(Ⅱ)和还原性更强的状态。酶对氢气的活化是通过异裂方式进行的，因为 D_2 会通过式 16.33 与溶剂中的质子进行交换；而我们知道分子氢配合物也能催化类似



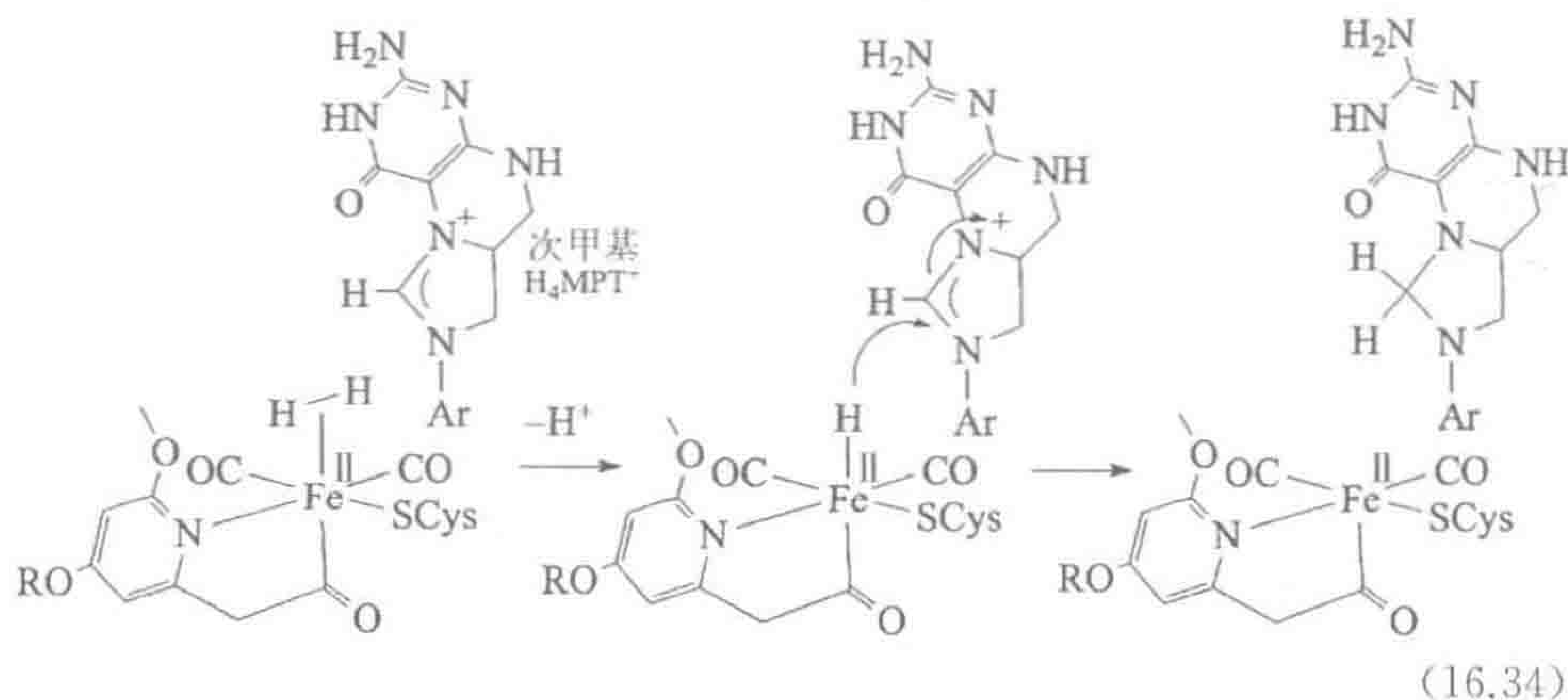
的反应(3.4 节)。



$$D_2 + ROH \xrightleftharpoons{\text{酶}} HD + ROD \tag{16.33}$$

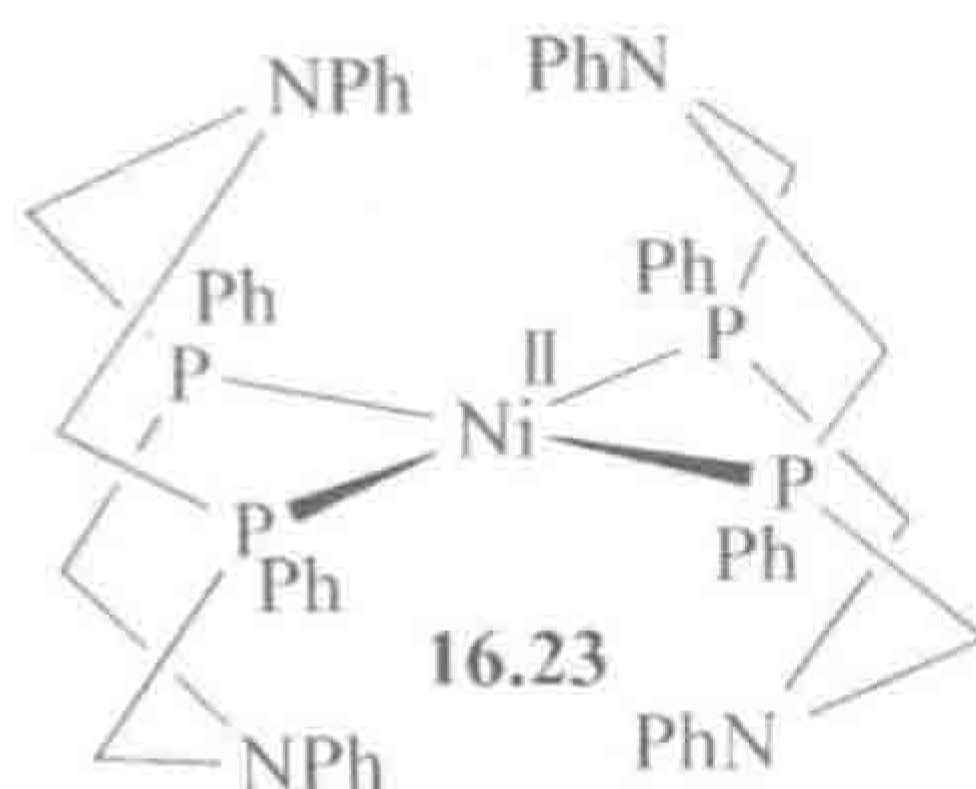
尽管这三种氢化酶具有共同的特征：含有一个不具有氧化还原活性、低自旋、与 CO 或 CN 键合的 5-或 6-配位 Fe(Ⅱ)，但[Fe]氢化酶似乎通过不同的机理进行反应。在[NiFe]氢化酶和[FeFe]氢化酶中，来自式 16.32 的电子经过蛋白质的氧化还原活性簇流动到一个相距较远的电子受体上。在[Fe]氢化酶中如式 16.34 所示的氧化还原辅因子次甲基- H_4MPT^+ 就位于活性位点附近。该辅因子没有接受电子，而是接受来自 H_2 的氢负离子，相当于 $H^+ + 2e^-$。[Fe]氢化酶活性位点铁的结构[38c, 40]如式 16.34 所示。我们再一次遇到了金属有机配体乙酰基，它为活性位点提供了高反位效应的配体，从而有利于氢负离子转移到 H_4MPT^+ 辅因子上(当两个高反位效应的配体相互处于反位时，每一个都会积累一定的负电荷)。这类似于 Dobereiner 催化剂的机理(式 9.15)，该机理中氢负离子转移至杂芳基正离子上。

463



(16.34)

现已证明许多镍催化剂都能实现电催化水还原生成 H_2[41]，其中 **16.23** 的活性最高，转化频率达到 $10^5\ s^{-1}$[42]。悬垂的氮可能起了关键的作用，这些氮结合质子并将其中一个转移到还原的镍，将另一个转移到所得到的镍氢化物中间体上以形成 $L_4Ni(H_2)$。如果是这样，**16.20** 中的悬垂氮也可能履行了类似的管理质子的功能。



16.23

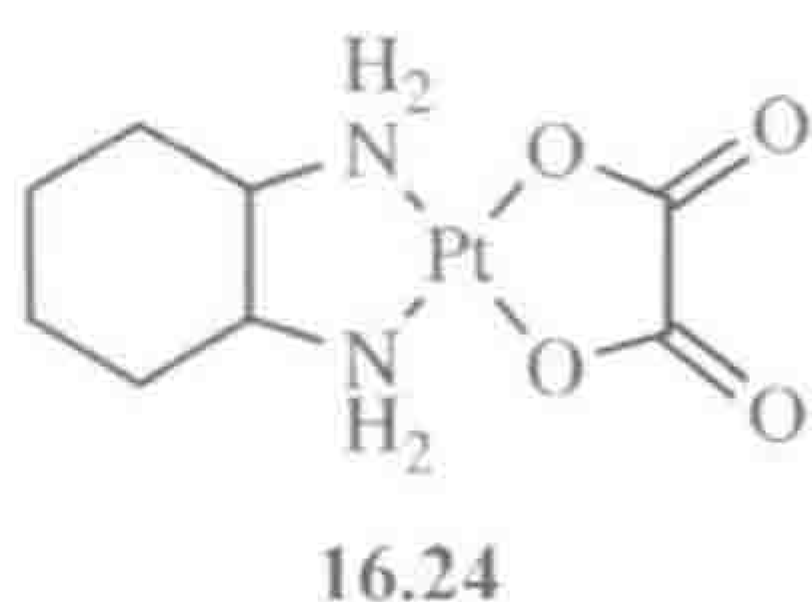
16.5　生物医学与生物催化的应用

Paul Ehrlich(1854—1915 年)作为一名对化学有浓厚兴趣的物理学家，因其作为化疗奠基人的工作而获得了 1908 年的诺贝尔奖[44]，并因其在 1906 年预言未来药物会在“化学家的蒸馏罐”中被创造出来而闻名[43]。他最重要的发现——将聚合态的有机砷洒尔佛散(606，Salvarsan)作为第一个抗梅毒的药剂——使得他被成千上万孤注一掷的患者包围。尽管有这一早期的成功，但金属有机化合物目前在药理学和医学领域才刚刚重新开始受到关注[45]。

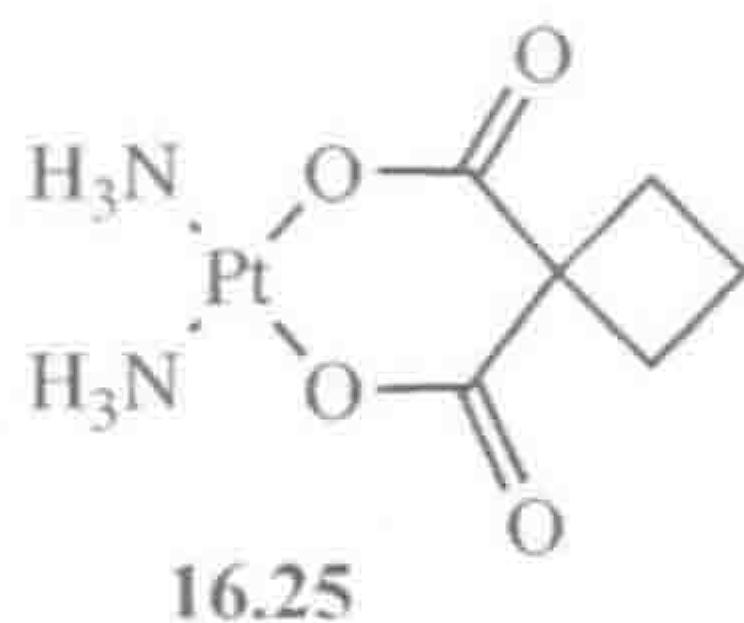
16.5.1　铂类药物

464

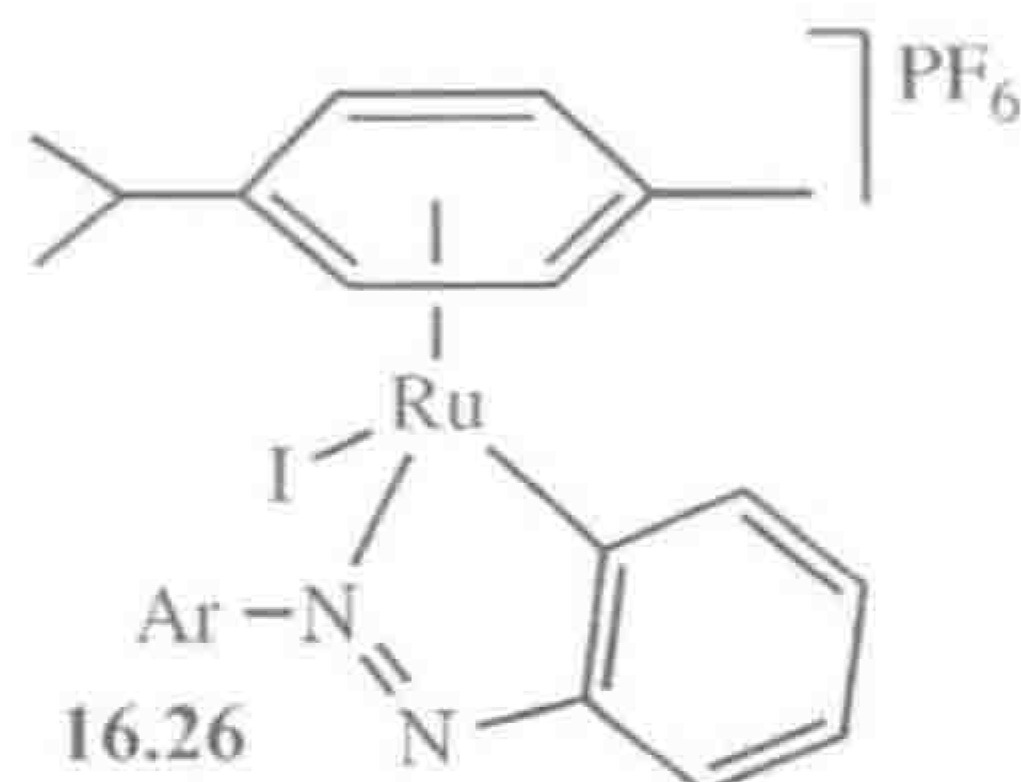
始于 1965 年的工作让研究者鉴别出顺铂，*cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$，其作为抗癌药物，靶向 DNA 通过形成链内交联而抑制细胞生长；由于癌细胞比正常细胞分裂速度快，因此更容易被药物触及。顺铂具有相对较高的毒性，这意味着人们很快就开始寻找更好的药物——两个成功商品化的药物是奥沙利铂(**16.24**，oxaliplatin)和卡波铂(**16.25**，carboplatin)[46]。铂类药物现在广泛应用于癌症的化疗，大约有 50%～70%的患者在一定程度上接受过铂类药物的治疗。在这一应用背景下，研究者也开始对金属有机化合物如 **16.26** 进行相关的研究[47]。



16.24



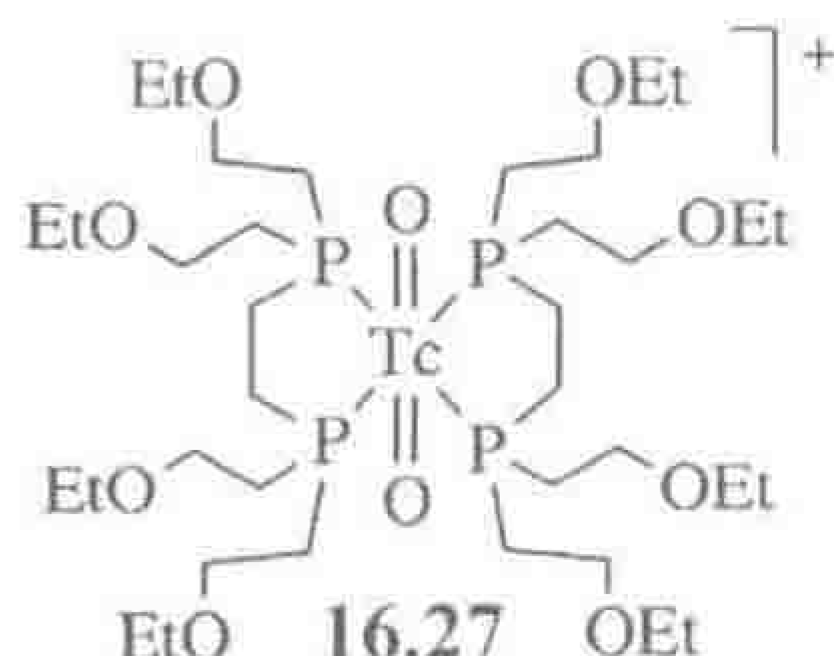
16.25



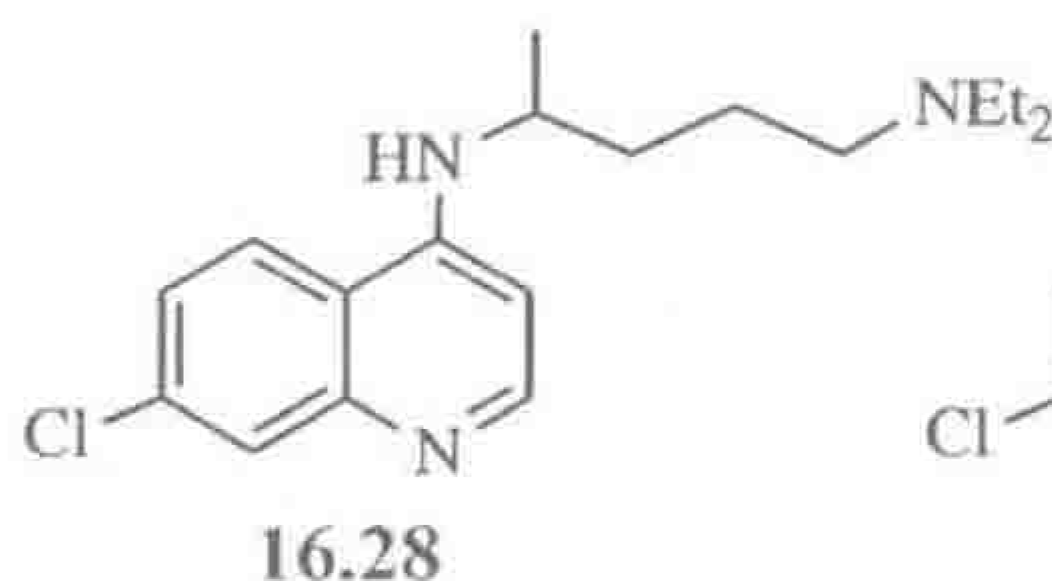
16.26

16.5.2 锝成像剂

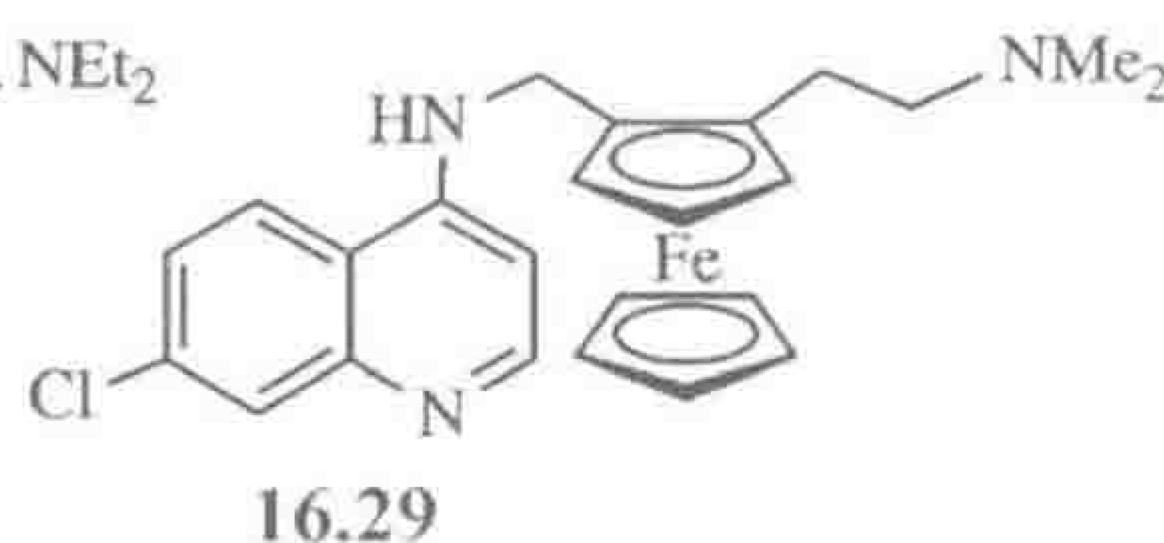
锝-99m是原子核的激发态，其能衰减（$t_{1/2}=6$ h）成弱放射性的^{99}Tc（$t_{1/2}=2.1\times10^5$ 年），并伴随发出 140.5 keV 的 γ-射线。这些射线可以通过 γ-射线照相机检测到，并得出患者的器官或肿瘤的影像，如今这一技术每年已应用于数以万计的诊断过程中。基于锝离子的配体环境，大量的器官可以作为标靶用于成像。例如，**16.27** 和[^{99m}Tc(CN{CMe$_2$OMe})$_6$]$^+$可以使心脏成像。



16.27



16.28



16.29

16.5.3 金属有机药物

在许多正在研究的研究级别试剂中，抗疟铁奎因 **16.29**，很可能是最早应用于临床的药物[48]。疟原虫每年影响了五十万人，并且由于对现有药物耐药性的逐渐升级导致其致死情况更加恶化。抗疟铁奎因是在一种名称为氯喹 **16.28** 的药物的基础上得到的，通过引入二茂铁基而阻碍了原虫的抗性机制。金属有机药物对其他热带疾病也有效果[49]。

465

16.5.4 有机金属-酶构建物

细胞过程需要互不相关的催化剂，即不被其他细胞成分影响的催化剂。金属有机催化剂经常因为与酶相互灭活，而不能与酶一起和谐地发挥作用。Cp*Ir(chelate)Cl 转移氢化催化剂现已成功地包含入蛋白质链霉亲和素(streptavidin)的结构中，作为一种人工转移氢化酶，以防止其与单胺氧化酶协同催化时发生失活[50]。

- 生物体很少使用金属有机化学，但总是在采用常规方法很难实现的反应中使用。

参考文献

1. I. Bertini, H. B. Gray, E. Stiefel, and J. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry: Structure & Reactivity*, University Science Books, Sausalito, CA, 2007; R. R. Crichton, *Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2012.

2. C. Huber, F. Kraus, M. Hanzlik, W. Eisenreich, and G. Wächtershäuser, *Chem. Eur. J.*, **18**, 2063, 2012.
3. J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 575, 1986.
4. T. Toraya, *Chem. Rev.*, **103**, 2095, 2003; R. Banerjee, *Chem. Rev.*, **103**, 2083, 2003; R. G. Matthews, *Met. Ions Life Sci.*, **6**, 53, 2009.
5. R. Chang, *Physical Chemistry for the Biosciences*, University Science, Sausalito, CA, 2005.
6. See J. A. K. Howard, *Nature Rev. Molec. Cell Biol.*, **4**, 891, 2003.
7. M. P. Jensen, D. M. Zinkl, and J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **38**, 2386, 1999 and references cited.
8. D. W. Boening, *Chemosphere*, **40**, 1, 2000.
9. T. G. Chasteen and R. Bentley, *Chem. Rev.*, **103**, 1, 2003.
10. (a) D. Jones, *New Sci.*, **101**, Oct 14, 1982; (b) http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/3913213.stm.
11. B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, and L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 587, 2013.
12. L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, and D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.*, **78**, 701, 2009.
13. (a) T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. M. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, and O. Einsle, *Science*, **334**, 940, 2011; K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, and S. DeBeer, *Science*, **334**, 974, 2011. (b) Inclusion of N_2ase in the first edition of this book was criticized by a reviewer on the grounds that it was not an organometallic structure.
14. Y. Hu and M. W. Ribbe, *Microbiol. Molec. Biol. Rev.*, **75**, 664, 2011; J. A. Wiig, Y. Hu, C. C. Lee, and M. W. Ribbe, *Science*, **337**, 1672, 2012.
15. Z.-Y. Yang, D. R. Dean, and L. C. Seefeldt, *J. Biol. Chem.*, **286**, 19417, 2011.
16. R. Gilbert-Wilson, L. D. Field, S. B. Colbran, and M. M. Bhadbhade, *Inorg. Chem.*, **52**, 3043, 2013.
17. S. J. Connelly, A. C. Zimmerman, W. Kaminsky, and D. M. Heinekey, *Chem. Eur. J.*, **18**, 15932, 2012.
18. J. Chatt, J. R. Dilworth, and R. L. Richards, *Chem. Rev.*, **78**, 589, 1978.
19. K. Arashiba, K. Sasaki, S. Kuriyama, Y. Miyake, H. Nakanishi, and Y. Nishibayashi *Organometallics*, **31**, 2035, 2012.
20. D. Lukoyanov, SA Dikanov, Z.–Y. Yang, B. M. Barney, R. I. Samoilova, K. V. Narasimhulu, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, and B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11655, 2011.
21. R. R. Schrock, *Acct. Chem. Res.*, **38**, 955, 2005.
22. M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, and P. L. Holland, *Science*, **334**, 780, 2011.
23. P. V. Rao and R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **104**, 527, 2004.
24. D. C. Johnson, D. R. Dean, A. D. Smith, and M. K. Johnson, *Ann. Rev. Biochem.*, **74**, 247, 2005.
25. A. Sigel, H. Sigel, and R. K. O. Sigel (eds.) *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, Wiley Hoboken, NJ, 2007; S. W. Ragsdale, *J. Biol. Chem*, **284**,

466

18571, 2009.

26. S. Y. Kato (ed.), *Archaea: Structure, Habitats, and Ecological Significance*, Nova Science Publishers, New York, 2011.
27. P. A. Lindahl, *J. Inorg. Biochem.*, **106**, 172, 2012.
28. (a) D. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1582, 2005; (b) J. -H. Jeoung and H. Dobbek, *Science*, **318**, 1461, 2007; (c) Y. Kung and C. L. Drennan, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **15**, 276, 2011.
29. S. Gencic, K. Kelly, S. Ghebreamlak, E. C. Duin, and D. A. Grahame, *Biochemistry*, **52**, 1705, 2013 and references cited.
30. A. van Amstel, *J. Integr. Environ. Sci.*, **9**, 5, 2012.
31. R. K. Thauer, *Proc. Nat. Acad. USA*, **109**, 15084, 2012.
32. S. L. Chen, M. R. A. Blomberg, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.*, **18**, 6309, 2012.
33. S. Scheller, M. Goenrich, R. Boecher, R. K. Thauer, and B. Jaun, *Nature*, **465**, 606, 2010.
34. M. Zimmer and R. H. Crabtree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 1062, 1990; S. Ebner, B. Jaun, M. Goenrich, R. K. Thauer, and J. Harmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **132**, 567, 2010.

467

35. D. M. Heinekey, *J. Organometal. Chem.*, **694**, 2671, 2009.
36. R. K. Thauer, A. K. Kaster, M. Goenrich, M. Schick, T. Hiromoto, and S. Shima, *Ann. Rev. Biochem.*, **79**, 507, 2010.
37. J. A. Wright, P. J. Turrell, and C. J. Pickett, *Organometallics*, **29**, 6146, 2010.
38. (a) S. Shima and R. K. Thauer, *Chem. Record*, **7**, 37, 2007; (b) D. J. Evans and C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 268, 2003; (c) S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, and U. Ermler, *Science*, **321**, 5888, 2008.
39. P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, and M. B. Hall, *Chem. Rev.*, **107**, 4414, 2007.
40. B. Hu, D. Chen, and X. Hu, *Chem. Eur. J.*, **18**, 11528, 2012.
41. Z. Han, W. R. McNamara, M. -S. Eum, P. L. Holland, and R. Eisenberg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 1667, 2012.
42. M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. Rakowski DuBois, and D. L. DuBois, *Science*, **333**, 863, 2011.
43. E. A. Hillard and G. Jaouen, *Organometallics*, **30**, 20, 2011.
44. See A. Piro, A. Tagarelli, and G. Tagarelli, *Int. Rev. Immunol.*, **27**, 1, 2008.
45. E. A. Hillard and G. Jaouen, *Organometallics*, **30**, 20, 2011.
46. Y. Jung and S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, **106**, 1387, 2006.
47. G. Sava, A. Bergamoa, and P. J. Dyson, *Dalton Trans.*, **40**, 9069, 2011.
48. M. Navarro, W. Castro, and C. Biot, *Organometallics*, **31**, 5715, 2012.
49. A. Martínez, T. Carreon, E. Iniguez, A. Anzellotti, A. Sánchez, M. Tyan, A. Sattler, L. Herrera, R. A. Maldonado, and R. A. Sánchez-Delgado, *J. Med. Chem.*, **55**, 3867, 2012.
50. V. Köhler, Y. M. Wilson, M. Dürrenberger, D. Ghislieri, E. Churakova, T. Quinto, L. Knörr, D. Häussinger, F. Hollmann, N. J. Turner, and T. R. Ward, *Nature Chem.*, **5**, 93, 2013.

思　考　题

16.1　为什么自然界中大多数过渡金属酶总是使用第一过渡周期的金属？

16.2　本章中我们讨论的金属中心其氧化态 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Ni(Ⅲ)和 Co(Ⅲ)，比我们在第1～14章中讨论的金属有机物种的氧化态要高，你认为是什么原因？

16.3　单核 N_2 配合物中，哪些在红外光谱中具有最低的 N—N 伸缩振动频率？它们也是能使配位的 N_2 更容易质子化的配合物吗？请解释原因。

16.4　你认为下列哪个 R 基团比 ·CH_2Ph 更容易或更难以 R· 的形式从钴肟中解离下来：—CH_3，—CF_3，—CPh_2H？并解释原因。

468

16.5　许多 N_2 配合物可以发生质子化。对于 $ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4$，其质子化的形式 $HReCl(N_2)(PMe_2Ph)^{4+}$(A)相对稳定。质子化时 N—N 键伸缩振动频率会发生什么变化？大多数 N_2 配合物在质子化作用时简单地失去 N_2。假定一个具有 A 这种结构的配合物是中间体，请解释为什么会失去 N_2？

16.6　如果 CODH 酶可以将 $^{18}OH_2$ 中的 ^{18}O 包含入 CO 反应物中，我们怎么解释这一结果？

16.7　在 CODH 中，可以接受亲核进攻的 CO 看起来是与 Ni 键合的，原则上 Ni 可以是 Ni(0)、Ni(Ⅰ)或者 Ni(Ⅱ)。讨论这些氧化态对促进反应的相对适合程度。

附录 A

469

相关专题有价值的参考书[①]

生物无机化学

S.J. Lippard and J. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.

E. Ochiai, *Bioinorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2008.

R.M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2007.

电化学

E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, Wiley-VCH, 1993.

百科全书

R.A. Scott (ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 2012.

G. Wilkinson et al. (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, 1987, 1995, 2006.

均相催化

B. Cornils and W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

470 G. Duka, *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes*, Springer, Berlin Heidelberg, CA, 2012.

P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, 2004.

绿色化学

P.J. Dunn et al. (eds.), *Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

P. T. Anastas and J. C. Warner (eds.), *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford U. Press, 1998.

无机化学

F.A. Cotton, W.M. Bochmann, and C.A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1998.

---

① 参考书信息录入格式沿用原著。

动力学和机理

E.V. Anslyn and D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science, Books, Sausalito, CA, 2007.

J.E. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, New York, 1981.

R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, Oxford, 1991.

G. B. Marin, *Kinetics of Chemical Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

R.G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1991.

核磁共振和物理方法

A. Bakac (ed.), *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications*, Wiley, Hoboken, 2010.

R. A. Scott and C. M. Lukehart, *Applications of Physical Methods in Inorganic & Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

有机化学,其中的金属有机化合物

L.S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, CA, 1999.

M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, Wiley, New York, 2002.

金属有机化学

J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, CA, 2009.

光化学

G. L. Geoffroy and M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic, New York, 1979. (See also Anslyn and Dougherty 2007.)

制备技术

D.F. Shriver, *The Handling of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.

471

附录 B

主要反应类型及思考题解答提示

反应类型(按英文字母顺序)及在正文中的位置

反应类型	小节编号
Abstraction by E^+　亲电攫取	8.5
Alkene-carbene cycloaddition　烯烃-卡宾环加成	12.1
Association of E^+　E^+ 的缔合	6.5，8.5，11.1
Association of L　L 的缔合	4.5
Association of X·　X·的缔合	4.6，6.4
Asymmetric reactions　不对称反应	9.3，14.3，14.4
Binuclear oxidative addition　双核氧化加成	6.1
Binuclear reductive elimination　双核还原消除	6.6
Carbene-alkene cycloaddition　卡宾-烯烃环加成	12.1
Carbonylation　羰基化	14.5
C—H activation　C—H 键活化	12.4，14.7
Click chemistry　点击化学	14.8
Coupling　偶联	9.7，14.1
Deprotonation　脱质子	8.4
Dissociation of E^+　E^+ 的解离	8.4
Dissociation of L　L 的解离	4.4
Eliminations and insertions　消除和插入	7.1～7.4，9.1～9.6，12.2
Green and energy chemistry　绿色和能源化学	12.5，12.6
Hydroformylation　氢甲酰化	9.4
Hydrogenation　氢化	9.3，14.4
Hydrosilylation　氢硅化	9.6
Isomerization　异构化	9.2
Ligand substitution　配体取代	4.4～4.7
Metalacyclobutane cleavage　金属杂环丁烷裂解	12.1
Metathesis　复分解	12.1，14.2
Nucleophilic abstraction of X^+　X^+ 的亲核攫取	8.4
Oxidation　氧化	9.8，14.6
Oxidative coupling　氧化偶联	6.8
Photochemical dissociation of L or X_2　L 或 X_2 的光化学解离	4.7，12.4
Polymerization　聚合	12.2
Reductive fragmentation　还原碎片化	6.8

（续表）

反　应　类　型	小 节 编 号
Single-electron transfer　单电子转移	8.6
α Elimination　α-消除	7.5
Elimination　消除	7.5
γ Elimination　γ-消除	7.5
δ Elimination　δ-消除	7.5
σ-Bond metathesis　σ-键复分解	3.4，6.7
σ-CAM　σ-CAM	6.7

思考题解答提示

思考题是基于标准的概念、结构和反应步骤提出的，主要包括氧化加成、还原消除、插入反应、消除反应、亲电和亲核加成反应及攫取，以及上文所提到

474

Δ(CN) / (OS)	−2	−1	0	1	2
−2	还原消除{−2}[6.5,14.4]去质子化{0}[8.3]	X^+的亲核攫取{0}[8.3]	金属杂环丁烷裂解{2}[12.1]还原裂解{2}[6.7]		
−1		双核还原消除{−1}[6.5]			
0		L的解离{−2}[4.3,光化学,4.6]E^+的解离或攫取{0}[6.5,8.3]	L的取代{0}[4.3~4.7]插入&消除{0}[7.1~3,9.1]SET{±1}[8.6]氧化偶联{−2}[6.7]	L的缔合{2}[4.4]α和β-消除{+2}[7.4]	
1				双核氧化加成{1}[6.3]X•的缔合{1}[4.3,6.3]	
2			卡宾-烯烃环加成{−2}[12.1]氧化偶联{−2}[6.7,14.4]	E^+的缔合，包括质子化{0}[6.4,8.4,11.1]	氧化加成{2}[6.1~6.4,12.4]γ,δ-消除{+2}[7.4]

的一些反应。当被问及某一给定的有机转化过程的反应机理时，尝试进行逆向思考：比如，有机产物中哪一根键可以通过还原消除产生？什么金属有机中间体可以发生这种还原消除反应以及如何能得到该中间体？如果发现反应最后无法进行到底或者需要假设非标准的反应步骤，尝试换一种路径，例如，你是否了解问题中所列反应过程的逆过程？如果是，那么根据微观可逆性观点，正向反应的机理将是一样的，只是各反应步骤逆向发生。

475

思考题解答

第 1 章

1.1 4（如果你认为是 2，那么$[PtL_4]^{2+}$ $[PtCl_4]^{2+}$这样的结构可能被遗漏了）。

1.2 假设八面体配位场，高自旋：Zn(Ⅱ)，d^{10}，反磁性；Cu(Ⅱ)，d^9，顺磁性；Cr(Ⅱ)；d^4，顺磁性；Cr(Ⅲ)，d^3，顺磁性；Mn(Ⅱ)，d^5，顺磁性；Co(Ⅱ)，d^7，顺磁性。

1.3 第一种双膦配体与金属螯合后生成了稳定的五元环，而第二种膦配体却只得到了不利的四元环。水分子上第二对孤对电子与金属d_π电子产生排斥，降低了其稳定性。氨气上不具有第二对孤对电子。

1.4 (i) $[PtCl_4]^{2-}$与等物质的量 tu 反应，得到$[Pt(tu)Cl_3]^-$；(ii) 加入NH_3，将取代处于高反位效应 tu 配体对位的 Cl。

1.5 钛配合物是硬酸，因此反应活性顺序是 N>P>C（硬碱最好）；钨配合物是软酸，因此是 C>P>N（软碱最好）。

1.6 四面体构型采取二下三上的轨道分裂模式因而将是顺磁性的。因为对于d^8离子，较低的两个轨道填充 4 个电子，剩余 4 个电子填充在上层的 3 个轨道中，其中 2 个电子必定自旋平行，分占轨道，故有 2 个未成对电子。

476

1.7 测量 ν(CO)，较好供电子能力的基团配位后，将使 ν(CO)显著降低。因为这些配体使得金属中心电荷有所增加，从而使得 M(d_π)向 CO(π^*)的反馈增加，导致 C—O 键键级降低。

1.8 较高的核电荷能稳定 d 轨道，导致反馈作用（用于形成强 M—CO 键）减弱。相比于 Cu(Ⅱ)，Cu(Ⅰ)与 CO 的配位更牢，因为 Cu(Ⅰ)具有更强的 π-给电子能力。

1.9 还原态的配合物在氧化还原反应中容易失去电子给氧气，但不倾向于与 π-供电子体如水分子结合。

1.10 假设具有八面体三下二上的分裂模式，那么 $MnCp_2$有 5 个未成对电子，分别占据五个轨道；含 Cp* 的类似物中 4 个电子在较低的一对轨道中配对，另外一个单电子占据下一个较高的轨道；由于 Cp* 使得自旋配对，故具有较高的配位场。

1.11 顶点位置的 sp^3 杂化氮原子具有四面体结构，意味着与之相连的相邻两个亚甲基间仅分开约为 109°。吡啶则很自然地会处于顺式构型，相互之间夹角为 90°，使得张力要小于处于 180°反位时的情况。

第 2 章

2.1 前三个铂配合物都是 16e，Pt(Ⅱ)，d^8；20e，Ni(Ⅱ)，d^8；18e，Ru(Ⅱ)，d^6；18e，Re(Ⅶ)，d^0；18e，Ir(Ⅴ)，d^4；10e，Ta(Ⅴ)，d^0；16e，Ti(Ⅳ)，d^0；14e，Re(Ⅶ)，d^0。

2.2 $[\{(CO)_3Re\}(\mu^3\text{-}Cl)]_4$，具有立方烷结构，其中三重桥联的氯离子使得每个氯离子可以提供 5 个电子(离子模型为 6 个电子)。

2.3 $(\eta^6\text{-}PhC_6H_5)Cr(CO)_3$，芳环通过π-键键合。

2.4 Ti(0)，如果两个配体均被认为是 4e L_2；Ti(Ⅱ)，当其中一个配体被认为是 X_2 模式，并以双阴离子 MeN—CH ═CH—Me 的形式与金属结合；Ti(Ⅳ)，如果两个配体均被认为是 X_2 模式。

2.5 见答案 **2.1**。

2.6 M—M 给每个金属提供 1 个电子。根据该规则，Os 配合物的价电子数可以达到 18 电子。铑配合物中，4 个铑原子相互连接形成四面体构型，共形成 6 根 Rh—Rh 键导致铑配合物的价电子数达到 18e。

477

2.7 碳原子价电子数为 8，$H_3C^+ \leftarrow :NH_3$(3 个 X 配体，1 个 L 配体和 1 个正电荷)；$H_2C \leftarrow :CO$ 中碳的价电子也为 8 个(2 个 X 配体和 1 个 L 配体)。

2.8 这两种配合物均只需计算一对孤对电子即可达到 18e。

2.9 两种形式键合时电子数均为 2。σ-酸性的金属倾向于与 η^1-丙酮键合，两者之间重要的相互作用是 L→M 的 σ-给予作用。π-碱性的金属倾向于与 η^2-丙酮键合，金属对 C═O π^* 的反馈作用是最重要的相互作用。η^1-键合有利于接受亲核进攻。

2.10 $Cp_2W(CO)_2$ 中两个 Cp 环，分别以 η^3 和 η^5 的形式配位从而达到 18e。如果每个三膦配体以 κ^2 方式配位，达到 16e，对于 Pd(Ⅱ)很合适，这也是它的真实结构；以 κ^2-κ^3 模式配位时，将得到 18e 构型，不能被排除；但 κ^3-κ^3 的配位模式，价电子数将为 20e，是不可能的。

2.11 左侧配合物含有 6 个 L 型配体，因此是 18e，d^6，W(0)；右侧配合物含有 5 个 L 型和 2 个 X 型配体，所以是 18e，d^4，W(Ⅱ)。

第 3 章

3.1 铂配合物发生质子化或与 HCl 发生氧化加成反应生成 Pt—H 键，随后配位的炔烃插入 Pt—H 键。

3.2 M—CF_2—Me(位于金属 α 位的 σ-电子受体，特别是 C—F 键(其反键

轨道)，能很好地稳定后过渡金属烷基化物)。

3.3 先与 MeCl 发生氧化加成反应，然后所得产物与 LiMe 反应，MeLi 作为 Me^- 供体取代 Ir—Cl 生成 Ir—Me。

3.4 弯曲型，18e，在氧原子孤对电子与充满电子的 M d_π轨道之间没有 π-键作用。

3.5 都是 18e，两种结构具有相同的价电子数，因为 H_2是一个 2e 的中性配体 L，而$(H)_2$则是两个 1e 的 X 型配体，故没有变化。事实上两种结构都是经典的，仅具有端基氢配体。

3.6 如果 X 或 Y 有孤对电子，会与金属中心竞争配位。Y—H—M 通常竞争不过通过孤对电子键合的 H—Y—M。

3.7 还原一个氧化后的金属配合物更为容易。

3.8 17e(或 18e，如果存在 M—M 键)，Ru(Ⅲ)，d^5；18e，Cr(0)、d^6；12e，W(Ⅵ)，d^0。

478

3.9 首先与格氏试剂 RMgBr 发生反应，用 R^-取代与 Ir 键合的 Cl^-生成 Ir-(^{i}Pr)，随后金属烷基化物发生 β-消除生成丙烯作为另外一个产物。

3.10 烯烃插入 M—H 键生成 M—CHMe(Et)，随后发生 β-消除生成 MeCH═CHMe。在烯烃插入之前需要与金属中心配位，所以 18e 配合物不能发生该反应。

3.11 因为负氢解离能涉及生成带电荷的物种，所以需要的能量高度依赖于溶剂的极性，而键离解能涉及的是中性碎片的生成。

第 4 章

4.1 (a) 有两个原因导致卤离子的解离不佳。其产物是 16e，且是阳离子，然而对于质子解离，产物是 18e 且是阴离子；16e 的物种不是非常有利，π-电子受体 CO 也不能很好地稳定阳离子，其更适合于稳定阴离子。(b) 溶剂更易于与 16e 阳离子物种中的金属键合。

4.2 NO 可以成为弯曲型来容纳外来配体。

4.3 CO碳上的∂^+越多，反应越容易进行，所以顺序为：$[Mn(CO)_6]^+$ > $Mo(CO)_3(NO)_2$ > $Mo(CO)_6$ > $Mo(CO)_4(dpe)$ > $Mo(CO)_2(dpe)_2$ > $Mo(CO)_5^{2-}$(这个顺序决定于：(1) 阳离子>中性体>阴离子；(2) 每一类型中，配合物具有较强的 π-电子受体配体>配合物具有较弱的 π-电子受体配体)。

4.4 在红外光谱中，ν(CO)降低，或者通过电化学测定更容易氧化；两者都对反应不利。

4.5 $Fe(CO)_5$和 $Fe(CO)_4L$ 是 Fe(0) d^8，其他都是 Fe(－Ⅰ) d^9；$CpMn(CO)_2(L)$是 Mn(Ⅰ)，d^6；其他都是 Mn(Ⅱ) d^5。

4.6 NR_3缺乏显著的 π-酸特征，因而避免与 M(0)成键；对于 NF_3，由于 N—

F σ^*-轨道使 NF_3 朝向金属极化，成为 π-电子受体，从而能更好地成键；类似于 CH_3 与 CF_3 的情况，这一解释也同样适用。

4.7　作为高度被还原的金属，Ni(0)更倾向于与 $P(OMe_3)$ 这样的 π-电子受体配位。PMe_3 是一个差的 π-电子受体，导致金属上的电子密度增加了很多，以至于 NiL_3 变成了差的 σ-电子受体。

4.8　依次为 D、A、D、D、A、A，因为对于 18e 是解离型取代反应(D)，对于 16e 和 17e 是缔合型取代反应(A)。

479

4.9　能达到 18e(或合适的情况下为 16e)的结构如下：BPh_4 上的 η^6-Ph；η^3 和 η^5-Ind 基团；$[Me_3Pt(\mu-I)]_4$；cot 中不相邻的 C═C 键与每个 $PtCl_2$ 以 η^2 成键；形成具有 μ-Cl 桥联的双核配合物。

4.10　(a) 处于 L′反位的 CO 不稳定，最终得到 ML'_6；(b) 处于 CO 反位的 CO 变得不稳定，生成 $(L-L)M(CO)_4$ 或 $(L-L)_2M(CO)_2$。

4.11　配合物上的六个正电荷排除了这种可能性，因为金属没有足够的 π-给电子能力来与 NO 成键。只有很少的配合物超出 ±2 个净离子电荷。

4.12　金属的质子化(甚至对于 18e 配合物也是可以的)将引入阳离子电荷，其不仅削弱了 M—CO 成键，也在金属上引入了一个高反位效应的 H 配体。在 D 机理中，较弱的 M—CO 键(较高的 ν(CO))将导致更快的取代过程。

4.13　通过外推将得到一个很高的数据，2 270 cm^{-1} 或更高，这意味着一个非常弱键合的 CO，该配合物将很难合成。

4.14　其中一个因素肯定是缺乏对 NR_3 的反馈，但是与 M—P 和 P—R 相比，短的 M—N 和 N—R 键会使空间位阻显著增加。对于五羰基配合物，缺乏反馈作用的影响不大，因为有很多强的 π-电子受体 CO，而空间位阻的问题也因为 CO 很小而最小化。

4.15　与立体位阻有关。芳烃 C—H 键最易接近，但远端的环有 ^{i}Pr 基团保护着邻位。连在邻近芳环上能接近的一个芳基 C—H 很难金属化，因为芳烃肯定会旋转，使得大体积的远端芳烃与 ^{t}Bu 基团冲突。只有 ^{t}Bu 基团是可能进行环金属化的候选者。

4.16　非正常 NHC 在自由卡宾状态下不具有都是中性形式电荷的结构(**4.19**、**4.21** 和 **4.23** 在环的 3 位脱质子)。

第 5 章

5.1　Cl^- 解离后炔烃配位，经重排得到亚乙烯基，然后 H_2O 亲核进攻亚乙烯基，重排得到 $PhCH_2COIr$ 中间体，最后通过 α-消除得到产物。

480

5.2　可以通过 $2L_nM^-$ 亲核进攻卤化物或者对甲苯磺酸酯的方法获得(后者可能更好，因为卤化物可能会发生脱氢卤化反应)，即通过 $2L_nM^-$ +

$TsOCH_2CH_2OTs$的方法。^{13}C NMR应该显示存在两个等价的碳，其分别与两个直接相连的氢偶合，并且可能与 $2n$ L 和 2 个 M 的核偶合(如果这些核的 $I \neq 0$)。

5.3 两分子炔烃氧化偶联可以得到金属咯，然后 CO 插入并经过还原消除可以得到。二烯酮是一个好的五齿配体。

5.4 先得到 $Cp_2MoClMe$①。在乙烯存在的条件下，以 $Cp_2MoClMe$ 为底物，利用 Ag^+ 夺取底物中的 Cl^-。为了更好的反馈作用，C—C 键应该和 Mo—Me 键平行，因为反馈键轨道位于图 5.6 所示平面上。NMR 应显示存在不等价的 CH_2基团，一个靠近甲基，另一个远离甲基。

5.5 如果配体 L 成为一个更好的给电子体，我们预期其具有更多 LX_2的特征(见 **5.15**)，因此 C_2C_3将缩短。

5.6 利用图 9.2(b)的烯丙基机理可以得到$[(1,5-cod)IrCl]_2$，然后用亚磷酸盐除掉 cod。1,5-cod 由于缺少 1,3-异构体的共轭系统，因此稳定性较差。形成两个较强的 M—P 键是重排的驱动力。

5.7 可能有两个光学异构体：丙烯的 2-位碳上有四个不同的取代基：CH_3、H、CH_2和 Cl_3Pt。

5.8 对于八面体高自旋的 d^7 Co(Ⅱ)，有 3 个未成对电子。

5.9 第一个配合物是 18e 物种$[(\eta^6-indane)IrL_2]^+$，由 IrH_2基团对 C═C 的氢化得到。第二个配合物是$[(\eta^5-indenyl)IrHL_2]^+$，通过茚烷 C—H 键的氧化加成，接着发生 β-消除，然后金属上失去 H_2，再发生茚烷 C—H 键的氧化加成得到。仅芳烃配体有可能被 CO 取代，因为失去芳烃比失去类似 Cp 的 η^5-indenyl 更容易(第 5.7 节)。②

5.10 炔丙基贡献 3e。153°的 C—C—C 键角一定是最适合容纳 *sp* C2 的 180°和金属与 C1、C3 能形成好的 M—C 键之间的一个折中方案。

第 6 章

6.1 **A** 通过 S_N2 机理反应，**B** 通过自由基机理反应。^iPrI 是自由基反应的优秀底物，而 $MeOSO_2$则是 S_N2 反应的优秀底物(见第 6.3 节和第6.4 节)。

481

6.2 假定立体位阻效应不重要，只有键的强度改变，那么配位强弱顺序是 M—Me<M—Ph<M—H<M—SiR_3，硅烷加成更为有利，烷烃加成不利。

6.3 具有给电子配体、更好的 π-给电子的第三过渡系金属以及 π-给电子能力更强的还原态的金属，更可能发生真正的氧化加成。弱 π-给电子能力的金属会以 Dewar-Chatt 成键模型结合分子氢配体。

① 译者补充。
② 译者注：indane，茚烷；indenyl，茚基。

6.4 对HCl来说，反应步骤一定是：(1) HCl的氧化加成；(2a) 第二个 HCl 的氧化加成，接着发生 H_2 的还原消除以及 Cl^- 的结合或者(2b)利用 H^+ 亲电攫取 H^-，第二个 Cl^- 配位到由此形成的空位点处。不管哪种方式，都会形成 H_2。对于^{t}BuCl，步骤是：(1) SET 反应生成 · PtClL 和^{t}Bu ·。(2) ^{t}Bu · 可能从第二分子^{t}BuCl 上攫取一个 H · 得到 $Me_2C{=}CH_2$ 和 Cl ·。(3) 在最后一步，Cl · 与 · PtClL 结合得到产物。中间体 Pt^{t}Bu 也可能通过氧化加成反应得到，但可能性很小(M－^{t}Bu很罕见)。[①]

6.5 先氧化偶联得到金属杂环化合物，再 β－消除得到 $L_nM(H)(CH_2CH_2CH{=}CH_2)$，然后再还原消除得到 1－丁烯。

6.6 C>D>B>A。ν(CO)的振动频率按照相反的顺序增加，还原性更强的金属 ν(CO)更低，因此氧化加成更快。氧化加成后振动频率会增加，是因为金属的氧化使其 π－碱性变弱。

6.7 在热力学上，MeH 和 PhH 的还原消除比 HCl 的还原消除更为有利。

6.8 d^0物种不能发生氧化加成反应，因此在第一步必须发生 σ－键复分解反应，也许经由 H_2 配合物进行，该结构对于 12e 物种是允许的。然后 PMe_3取代中间体 MH_2物种中的 H_2，这一步反复进行就可以得到最终产物。最终产物中 H_2没有失去是因为 $W(PMe_3)_6$是一个相当不稳定的物种，第 4 章问题 7 中的 Ni(0)类似物也是基于相同的原因。

6.9 产物中的两个 H 配体一定是顺式结构。如果在 D_2中进行氢化物的重排这一步，失去 H_2的话将会观察到 D 被包含进产物中。

6.10 PhCN 含有一个特别不受阻碍的 C—C 键，并且形成 η^2配位的芳烃配合物中间体有助于使金属原子靠近 C—C 键。最后，对于一个 M—C 键而言，由于 M—CN 键具有类似于 CO 的 π－键作用，使得 M—CN 键特别强，增强了相应 C—C 键发生氧化加成的驱动力。

482

6.11 先插入 D_2C—O 键中，然后 β－消除。

第 7 章

7.1 (a) 经迁移插入反应得到酰基化产物[CpRu(CO)(COMe)(PPh_3)]；(b) 丁烯插入 M—H 键得到烯丙基产物；(c) SO_2可以进攻 18e 的配合物(7.4 节)，得到[CpFe$(CO)_2$($MeSO_2$)]；(d) 由于 M—CF_3键非常强，预期两者不发生反应。

7.2 胺与金属原料发生环金属化反应，同时失去 HCl 得到 **A**，接着环丙烯插入 **A** 得到 **C**，或者环丙烯中有张力的 C—C 单键与 **A** 发生氧化加成反

① 译者注：补充了^{t}BuCl 进行反应时的步骤编号(2)和(3)。

应、再经重排得到 **D**。$PhNMe_2$不能与金属原料发生环金属化反应，因为该反应将导致所形成的环的大小不合适(四元环[①])。

7.3 首先 M—CH_3发生 α-消除反应(消除甲烷[②])得到 M ═CH_2，再相互偶联生成 CH_2═CH_2。

7.4 (1) RNC 先与金属配位，发生迁移插入反应，生成的亚胺再与另一个 M—H 发生插入反应。(2) 两次迁移插入反应得到一个共振式为双卡宾形式的双酰基结构，偶联生成新的双键。(3) 发生一次迁移插入，然后烷基从金属上转移到环状酰基共振式的卡宾碳上。(4) 插入 CO_2得到 $MPh(O_2CPh)$，可能再通过 σ-键复分解反应发生金属环化，同时失去 PhH。

7.5 先进行 MeI 的氧化加成，然后再还原消除。根据 CD_3I 的交叉实验结果，推断可能发生双分子的还原消除反应。

7.6 乙烯配位取代抓氢 C—H 键得到 $MEt(C_2H_4)$。乙烯插入后得到有抓氢作用的丁基，不发生聚合物链的 α-消除反应。该过程一直重复，得到聚乙烯。存在 C—H 抓氢作用表明金属中心的 π-给电子能力较弱，不能发生 β-消除反应。对于铑的配合物，中性的 Rh(Ⅰ)是较好的 π-电子给体，因此在第一个丁基配合物刚形成时就会快速发生 β-消除反应。

483

7.7 例如，—CH_2—$CMe(OMe)_2$或者—CH_2—$CMePh_2$。对于 C—C 键的断裂，我们需要构筑一个具有张力的环丙基或环丁基，如—CH_2—$CMe(CH_2CH_2)$或—CH_2—$CMe(CH_2CH_2CH_2)$中的。

7.8 更强配位能力的溶剂，较强吸电子能力的配体以及较弱 π-碱性的金属将有利于得到插入反应产物(向右进行)。配位性溶剂能使产物稳定，配体和金属使得羰基碳的电正性更强，因此反应性更高。

7.9 先环金属化反应，还原消除环丙烷结构得到 $PtHClL_2$；如果是—CH_2Nb，膦配体会发生环金属化作用，然后还原消除 CH_3Nb，得到环金属化的 Pd[③] 配合物。

7.10 在 Me—M_1—M_2簇合物中，M_1的α-CH 处于 M_2的 β 位。

7.11 如果插入反应为一级，L 总能捕获中间体酰基配合物，所以决速步骤是 k_1。增加位阻，加入 Lewis 酸和氧化都将使 k_1增大，使总反应加速。如果是二级反应，L 很少能捕获中间体酰基配合物，因此决速步是 k_2。增加位阻将降低 k_2，导致总反应速率减慢。加入 Lewis 酸和氧化都可以增强配合物的亲电性，从而增加 k_2，使总反应加速。当反应级数介于二者之间时，增加位阻可能使反应速率增大或降低，但是 Lewis 酸和氧化

① 译者注。
② 译者注。
③ 译者注：题目中只有 Pt 络合物，故原文有误，这里应为 Pt。

均能使反应速率增大。

第 8 章

8.1 根据 8.3 节的规则，预测进攻 **8.14** 中的乙烯，**8.15** 中环己二烯基的端基位置，**8.16** 中的丁二烯。

8.2 (1) 质子化作用得到 MeH 和 CpFeL(CO)Cl，(2) 单电子转移和亲核攫取生成 MeCl 和 CpFeL(CO)Cl，(3) 亲电攫取生成 MeHgCl，(4) 质子化作用得到 MeH 和 $CpL(CO)Fe(thf)^+$。

8.3 胺亲核进攻二烯配合物将金属从 Pd(Ⅱ)还原成 Pd(0)，接着发生 PhI 的氧化加成，然后二烯插入到 Pd—Ph 键中得到 Pd(Ⅱ)烯丙基配合物。该配合物可以发生 β-消除反应得到自由二烯，或者接受胺的亲核进攻得到烯丙基胺。

484

8.4 高 ν(CO)是因为该结构具有+2 的电荷，使得金属的 π-反馈很弱，同时也说明羰基碳的亲电性很强，很容易接受亲核进攻。

8.5 由于 $Cr(CO)_3$ 具有强的拉电子作用，与金属配位后芳环被活化而能接受亲核进攻反应。在 Cl 离去后，应得到产物[(η^6-PhOMe)$Cr(CO)_3$]。

8.6 被攫取的 H^- 应该位于金属的反位；但在 β-消除反应中，除 16e 构型的配合物外，金属将攫取顺位的氢。

8.7 我们应该使金属成为较好的 σ-酸和 π-碱，通过采用较大位阻的非配位性阴离子，从空间上保护配位点防止其发生二聚或者键合溶剂的 C—H 键，另外还要使用配位性较差的溶剂防止发生取代反应。

8.8 MeOH的亲核进攻得到 2-MeO-5-环辛烯-1-基配合物，而后发生 PR_3 诱导的 β-消除反应得到 **8.18** 和氢化物。也有可能生成 1,4-二烯。

8.9 Me^- 的亲核进攻得到乙烯基配合物，随后发生碘单质对乙烯基的亲电攫取反应。当反应物为 $LiEt_2Cu$ 时，所得产物 Me(I)C═C(Me)Et 将有 *E* 和 *Z* 两种构型。

8.10 在式 8.26 中，金属氧化态在反应中未发生变化，但在式 8.24 中，由于底物的氧化，Pd(Ⅱ)被 2e 还原为 Pd(0)；Cu(Ⅱ)将金属重新氧化成 Pd(Ⅱ)继续催化反应。

第 9 章

9.1 产物芳香性带来的稳定作用驱动反应发生，异构化会使三个双键均位于右侧的环中，得到一个酚 **9.32**。

9.2 需要配体解离来产生活性位点，而 triphos 由于螯合作用较难解离，但氯离子可以被 BF_3 和 Tl^+ 攫取从而产生所需的空配位。

9.3 最初发生末端双键的氰氢化反应，之后剩下的内部 C═C 双键发生异

构化移至端基位置,从而最终将得到产物 1,5-戊二腈。

9.4 连续发生氢转移到环上后,发生 H_2 的氧化加成,然后继续发生氢转移。第一个氢转移到芳环上是非常困难的,这将破坏稳定的芳香体系(这也是芳环加氢反应非常困难的原因)。对于萘环来说,加氢应该容易一些,萘的两个环的芳香稳定性略低,我们只需破坏一个环的芳香体系,至少最初是这样的。

485

9.5 首先醛基的 C—H 键对 Rh 发生氧化加成,接下来是 C=C 双键插入 M—H 键得到金属环化物,再发生还原消除即可得到产物。有张力的 C—O 键发生氧化加成,接着发生β-消除和还原消除反应得到烯醇,再互变异构得到丙酮。

9.6 第一个和第二个反应在热力学上是不利的,除非可以找到能接受氢气和氧气的试剂。第三个反应是有利的,但是防止过度氧化比较困难,因为甲醇的反应性比甲烷要好很多。

9.7 $H_2[PtCl_6]$(一种酸,而非氢化物)。

9.8 插入 M—Si 键而非 M—H 键将得到 M—CR=CHSiR$_3$,β-消除后会得到不饱和产物,同时生成的 MH_2 物种可以氢化炔烃得到烯烃,或者氢化烯基硅烷得到烷基硅烷。

9.9 先氧化偶联反应,接着发生 β-消除和还原消除。为验证该反应机理,可以使用没有 β-H 的反应物以抑制 β-消除反应,这样中间体金属环化物也许可以分离得到。

9.10 当催化剂中芳环变为 η^4-配位模式后,可以发生氢气的氧化加成反应,底物能取代芳环得到 $M(CO)_3(diene)H_2$。我们需要假设二烯采用 *s-cis* LX_2(**5.15**)的方式与金属结合,这样发生两次连续的还原消除后,氢原子才能出现在二烯的端位。顺式产物反映了二烯与金属配位的构型,在这样的体系中单烯是一个非常差的配体,不会再与金属配位,因此也就不会再被还原。

第 10 章

10.1 因为有 3 个 P 核与每个氢均处于顺位,1 个 P 核与氢处于反位,顺式构型的配合物在负氢区域显示四重峰再两重峰(doublet of quartets, dq)。反式构型中,因为 4 个 P 核均与氢处于顺位,故在负氢区域将只显示一个五重峰。使用标记的 HD 配合物,由于 H 与 $I=1$ 的 D 核之间的偶合,将产生一个 1∶1∶1 的三重峰;将 J(H, D)除以 6 用于调整 D 同位素较低的 γ 值后,则得到 J(H, H),而在二氢化合物中由于等价的 H 之间不发生偶合,故这一偶合常数是观察不到的。

486

10.2 最有可能得到 MH_3 和 $MH(H_2)$。在 H_2D 化合物中,T_1(min)和 ^1J(H, D)能提供有用的信息。三氢化物的 T_1时间较长,J(H, D)较

小(见 10.7 节)。

10.3　其中一个茚环以 η^3形式配位,在核磁中将可以观察到两组不同的茚环共振信号峰。如果两个茚环是快速流变的,可以通过降温使其去融合,让静态结构更加明显。

10.4　单晶衍射是最好的方法。测定核磁共振也可以对这两种结构进行区分,如果需要可以在低温下测定。

10.5　$31\ s^{-1}$; $(2\,500\times\pi)/\sqrt{2}\ s^{-1}$。

10.6　(1) c, a; (2) b, d; (3) d; (4) d; (5) d; (6) b。

10.7　根据式 10.12,得到两者夹角接近 120°,与 2 个 CO 处于 TBP 构型的赤道平面位置一致。

10.8　当 CO 为 μ^2-桥联时,其键级下降;当为 μ^3-桥联时,键级进一步下降。

10.9　两种情况下金属中心均为六配位,所以需要离去 Cl^- 才能形成 η^2构型;离子物种的导电率较高,两种醋酸盐配位模式的红外吸收峰也有差异,需要与文献中的例子进行对比以区分这两种情况。

10.10　如果吡啶环的平面与正方形平面垂直(基于位阻因素),由于吡啶的甲基破坏了配合物的平面对称性,膦上的甲基就成为非对映异位的了。

10.11　振动时水分子 O—H 键具有较高的 $d\mu/dr$,因此强烈吸收红外光,但是拉曼光谱使用可见光,可以完全透过水,此外振动时 O—H 键的极化程度非常小,没有明显的拉曼光谱吸收带,从而不会掩盖溶解在其中的样品的拉曼吸收带。

第 11 章

11.1　首先 Cp_2TiCl_2发生甲基化生成 $Cp_2TiMeCl$,然后第二份 $AlMe_3$可能脱除 Ti—Me 的氢,得到 MeH 和产物。其他机理也是有可能的。

487

11.2　发生分子内环金属化,可能通过最初 CO 可逆的解离进行,并伴随着复分解形式的断裂得到产物。该反应需要解离 CO 为烯烃提供一个空配位,所以可以通过加入过量的 CO 来抑制。

11.3　两种情况下都是 1,2-插入然后发生 α-消除。

11.4　(a) $Ph_3P{=}CH_2$具有很强的 Schrock 卡宾特征,这可以从亚甲基具有很强的亲核性加以判断。这与图 11.1 是相符的,因为 C 的电负性要比 P 强。(b) O 的电负性比 C 强,所以 Re═O 比 $Re{=}CH_2$亲核性强。

11.5　首先底物的 C═C 键与卡宾催化剂发生复分解反应得到 MeCH═CR(OR)和 C═W 卡宾中间体。该中间体和附近的炔烃形成一个金属杂环,经类似复分解反应的步骤得到产物。

11.6　CH_2基团与 Cp—M—Cp 排列在一个方向,这样有利于得到 W 的反馈作用。阴离子结构的两个额外的电子将进入 CH_2的 p 轨道。CH_2的

取向将与阳离子时的不同，以减小两个充满的轨道间的排斥作用。如果额外的 2e 给了金属，就得到 20e 的配合物，或许可以发生插入反应得到$[Cp_2WEt]^-$。

11.7 NHC 是具有一对孤对电子的中性配体，而 Ph 是具有一对孤对电子的阴离子配体。一旦去质子化，L 型配体 **11.32** 会变成 X 型配体 **11.33**。

11.8 参考 JACS，**133**，10700，2012。

第 12 章

12.1 逆反应过程具有相反的反应机理，也就是说(图 12.6)MeI 氧化加成到 Pt(Ⅱ)，得到 *trans* -$[MePtCl_4I]^{2-}$。

12.2 烯烃复分解反应形成的 Fischer 卡宾很稳定。

12.3 PMe 比 PPh 优先发生环金属化的现象非常特殊；可能是因为 RLi 先夺取 PMe 的质子，然后其 CH_2^- 与金属成键。

12.4 作为 18e 物种，可能形成 η^1 - CO_2 加合物；对于茚基配合物，茚基的滑动能够产生配位点，从而允许 η^1 - OCO 的成键；18e 配合物似乎仅能通过 CO_2 从金属上攫取 H^- 来发生反应，从而形成了 η^1 - OCHO 配合物。Re 阴离子物种可能是最易发生反应的，因为其带有负电荷(毕竟，CO_2 能够很容易地与 OH^- 发生反应)。

12.5 首先 $ArCH_3$ 发生环金属化，然后 CO 插入反应。

12.6 还原消除失去 PhH，底物经异腈碳部分与金属配位，$ArCH_3$ 发生环金属化，异腈迁移插入，异构化，最后还原消除得到产物。

12.7 *endo* - Et 转移至金属，Cp 环发生旋转，Et 迁移回 Cp 环的另一个位置，在 *exo* 面上发生 1,3 -迁移将 H 处于 *endo* 位置，使得 H 可以转移至金属。

12.8 还原消除形成环丙烷，然后重新氧化加成到金属上。

12.9 甲酸盐以 η^1 - OCHO 的形式与金属成键，接着发生 β -消除反应，将 H^- 传递到金属上，释放出 CO_2。这是一种很好的合成氢化物的方法。可以利用 NaOOCD 和醋酸钠对反应的机理进行验证。

12.10 CO_2 插入至末端 M—C 键得到 η^4 - $OCOCH_2CHCHCH_2$ 羧酸氧基-烯丙基配合物。氧化后，通过双核还原消除使烯丙基发生偶联。

12.11 Si—H 发生氧化加成，接着炔烃配位插入 M—H 键或 M—Si 键，最后发生还原消除。

12.12 中间体酰基配合物可以被氢化；如果这样，加入 D_2 将得到 $MeCD_2OH$。甲醇可以发生 CH 活化得到 $Rh—CH_2OH$，能与 Me—Rh 发生还原消除反应，得到 $MeCH_2OH$。

12.13 脱去质子的 OAc^- 离子一定是进攻了酰基铑中间体形成酸酐，所以碱

性条件可以通过增加[OAc^-]使反应速率增加。

12.14 d^0金属不允许发生氧化加成/还原消除反应。d^0金属发生β-消除反应较慢，而烯烃插入反应较快，如烯烃聚合反应(12.2 节)。

第 13 章

489

13.1 任何桥联 CO 的配合物，其 L_nM 部分与 CH 等瓣，如 $Cp_2Ni_2(CO)$，其可由 $NiCp_2$和 CO 反应获得。

13.2～13.3 (1) 48e，三根 M—M 键；(2) 50e，两根 M—M 键；(3) 52e，一根 M—M 键。这些 S 原子均被认为是顶点原子，它们保留了一对孤对电子，正如能很容易地发生甲基化反应所显示的。

13.4 60e 的簇合物 **13.36** 比预想中的 62e 体系少了 2e；根据 Wade 规则，有 14 个骨架电子，这适合于八面体构型、将每个 EtC 的碳作为顶点的情况，因为每个 $Co(CO)_2$ 贡献 1e，两个桥联 CO 贡献 2e，每个 EtC 贡献 3e。

13.5 **13.37** 与正四面体烷等瓣相似，**13.38**与环丙烷等瓣相似。

13.6 Fe_4簇合物共有 60e，因此应为四面体构型。四个 $Fe(CO)_3$ 是可能的，剩余一个 CO 可能处于桥联位置；但这并不能通过计算电子数来加以判断。Ni_5簇合物的价电子数为 76e，因此为四方锥构型，很可能有一根 Ni—Ni 键断开未相连。Cr_2簇合物中含有 36e，预计无 M—M 键，但两个金属中心通过膦桥联。

13.7 在簇合物中两个 W≡C 键与 Pt 键合，类似于炔烃配合物中 Pt 与两个炔烃配位，所以 $n=2$。在 18e 规则中，炔烃是 4e 给体。不饱和的配体相互垂直，这样可以使得每个X≡C键(X≡W 或 C)可以接受不同 d_π轨道的反馈。

13.8 结构 **13.40** 最对称的构型是四方锥构型，Fe 在顶部，四个 B 在底部；$(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$，与碳等瓣。

13.9 碳左侧的元素是缺电子的；右侧的元素是富电子的。在一个结构中只要是缺电子的元素为主的，就会形成簇合物。

13.10 是一个 η^2-μ-CH_2CO 配合物，桥联两个 Os 原子，没有直接相连的 M—M 键。

第 14 章

14.1 *endo* 位置的烯基 C—Br 氧化加成到 Pd(0)上，这一步的选择性可能由于 Pd 预先与 $C=C(CO_2Et)$烯烃配位所导致；随后发生 Buchwald-Hartwig 胺化。*exo* 位置的烯基 C—Br 氧化加成到 Pd(0)上，随后发生 Mizoroki-Heck 反应，其中在两个方向均有可能发生β-消除。

490

14.2 Ru 与酮羰基的氧配位，在相邻的环上发生环金属化，炔烃插入所得到

的 Ru-芳基键。与在环金属化步形成的 Ru—H 键发生还原消除，完成整个过程。

14.3 烯基 C—Cl 键氧化加成到 Pd(0)上，然后炔烃插入 Pd—C 键。随后与在氧化加成步形成的 Pd—Cl 键发生还原消除，结束反应过程。这种 Cl—Pd—C 发生还原消除得到 Cl—C 键是很少见的。

14.4 Pd(0)与烯基的配位有助于后续有张力环丙基 C—C 键的氧化加成。$C(CO_2Me)_2$基团邻近的键由于立体位阻的原因不发生反应，因此电子效应占支配地位。在这种情况下，如果碳原子上接有电负性取代基，M—C 键会结合得更牢固。醛基 C=O 键发生插入反应，接着发生还原消除反应。所观察到的区域化学表明插入反应发生在 Pd—$C(CO_2Me)_2$键上，经丙二酸阴离子进攻 C=O 的碳端进行。然后发生还原消除反应形成 C—C 键。

14.5 催化剂可能通过环金属化反应分解。这需要苯环旋转至与吡咯环共平面。对于 R=H 这是可能发生的，但当 R=Me 时，由于存在立体位阻，阻碍了反应发生。

14.6 式 14.13 所示的烯炔复分解反应最有可能。

14.7 烯烃和炔烃发生氧化偶联得到金属杂环戊烯，然后可能发生 β-消除和还原消除。

14.8 $RhClL_3$配合物很容易解离配体 L 得到稳定的 $RhCl(CO)L_2$配合物，但 $RhCl(L—L)_2$由于螯合效应不容易脱掉配体 L，反而可能发生 Cl^- 的解离，合适的中间体可能是$[Rh(CO)(L—L)_2]^+$。该中间体应该比 $RhCl(CO)L_2$更容易解离 CO，因为它为五配位、并带有一个正电荷，不利于反馈。

14.9 炔-炔的氧化偶联得到金属杂环戊二烯（金属咯）。R_2BSnR_3进行氧化加成后，接着发生还原消除。这些解释了烯键呈 *endo*-*endo* 排列的原因。如果省略了 R_2BSnR_3这一步，可能会分离得到金属咯。

491

14.10 叠氮化合物脱掉 N_2后，能形成 Rh-氮烯中间体。通过类似于卡碳的插入反应，氮烯插入邻位的 CH 键得到所观察到的产物。

第 15 章

15.1～15.2 金属为 d^0构型，所以 CO 无法很好地与金属配位形成稳定的配合物，但是弱的配位作用还是可能的。由于缺少金属的反馈，使得羰基碳的亲电性增强，金属对羰基的作用力较弱，使得羰基的迁移插入速率加快。

15.3 第三过渡系金属元素通常具有较高的氧化态，更长的金属-碳键，可以在金属周围结合较多的 R 基团。

15.4 乙烯插入到 W—H 键后，发生两次 α-H 消除，之后还原消除 H_2。CO 插入到 W—H 后得到 η^2模式配位的甲酰基，能在羰基氧处发生烷基化反应，在 α-CH 处发生去质子化。

15.5 两个烯烃处于正交状态，使得金属可以利用不同 d_π轨道同时向两个烯烃进行有效的反馈。

15.6 当有较多氢配体存在时，通常发生烯烃的加氢反应。Re 化合物的立体结构使配位烯烃的 C═C 与 M—H 键处于正交位置，导致无法插入。

15.7 Cr，S=1/2 和 3/2；Mn，0；Fe，1/2；Co，0。

15.8 (Cp^*)Lu 在苯环的 1 和 4 位取代，以减小排斥。

15.9 d^6 Oct，$S=0$、1 或 2；f^2，$S=1$；d^3 Oct，$S=1/2$ 或 3/2。

第 16 章

16.1 在生物圈中这些金属是最广泛存在的。

16.2 大部分的生物体生存于一个氧化性的环境中，并且蛋白质大多含有较硬的配体。

492

16.3 低 $\nu(N_2)$值意味着较强的反馈作用，也意味着末端 N 具有较大的 δ^- 负荷，因而较易被质子化。

16.4 R· 的稳定性是通过 R—H 键的强度来测定的，也就是将 R—H 键裂分成 R· 和 H· 所需要的 ΔH 值。对于这些物种，键的强度按照 $HCN>CF_3H>CH_4>PhCH_3>Ph_2CH_2$的次序依次降低。由于 sp 碳具有更多的 s 轨道成分，所以与其相连的 C—H 键通常也特别强。而苯基能通过离域作用分散所得自由基的未成对电子，从而削弱了与其相连的 C—H 键。这与失去R· 时候的次序正好相反。

16.5 质子化降低了 Re 的电子密度因而减弱了对 N_2 的反馈作用，导致了 $\nu(N_2)$的增强和 M—N_2 键的减弱，使得 N_2 比较容易失去。

16.6 这需要将所提出的 OH^- 对 CO 的亲核进攻逆转过来。为了使反应逆转并保持碳上的标记，Ni—COOH 基团上的质子在逆转前必须从一个标记的氧上移至一个普通的氧上。

16.7 CO 最容易与 Ni(0)结合，但是强的反馈作用会降低其接受亲核进攻的能力，Ni(Ⅱ)的反馈作用太弱而不能有效键合 CO，但是一旦形成，将有利于亲核进攻。Ni(Ⅰ)的性质则处于两者之间。

索　引[①]

注：用黑体表示的页码为主条目；希腊字母在索引的最后部分出现。

① 索引所对应页码为原著页码，即正文的边栏页码。

WILEY

过渡金属有机化学

（原著第六版）

THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS

(6th Edition)

新版突出了在有机合成中的应用、纳米颗粒科学以及绿色化学

《过渡金属有机化学》是在国际上广受欢迎、非常畅销的教科书。本书介绍了金属有机化合物的性质、金属有机化合物的制备以及它们在有机合成中的应用。高校学生和研究人员通过对该书的学习不仅能熟练掌握该领域的基础知识，也将了解其目前在工业和研究中的应用。

新版的每一章都经过了彻底地修改、更新以及扩充。读者将能获知最新的研究发现以及新的、正在显现的应用。新版具有如下特色：

- 提供了大量涉及本领域最新发现的实例。
- 增加了对有机合成应用、纳米颗粒科学和绿色化学的关注。
- 扩充了对超分子化学、*N*-杂环卡宾、偶联反应和金属有机材料的讨论。
- 增加了新的章节介绍绿色化学、多功能配体以及氧化催化。
- 提供了在有机合成和生物有机化学中的新应用。

新版每章均以一套练习题结束，让读者能应用新学会的知识，并评估在学习过程中对知识的掌握程度。在本书的最后提供了练习题的解答。附录中收集了相关专题许多有用的教科书信息以及一张主要反应类型的列表。本书将使读者获得对金属有机化合物的新认识以及众多新的合成工具来提升他们的研究。

作者简介

Robert H. Crabtree，博士，耶鲁大学化学系教授。在众多的荣誉和学术头衔中，他首先是美国艺术与科学院院士、美国化学会会士。Crabtree博士也是《Chemical Reviews》（《化学综述》）和《Organometallics》（《金属有机化合物》）两种期刊的编委。








ISBN 978-7-5628-5111-0

9 787562 851110

定价：138.00元

销售分类建议
科技/化学
教材/本科、研究生/化学